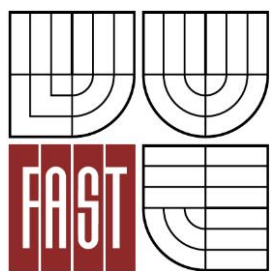




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

ANALÝZA VLIVU CELULÓZOVÝCH VLÁKEN V EPOXIDOVÉM LEPIDLE URČENÉHO PRO LEPENÍ DŘEVĚNÝCH NOSNÝCH PRVKŮ

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF CELLULOSE FIBERS IN EPOXY ADHESIVE DESIGNED
FOR WOOD STRUCTURAL ELEMENTS BONDING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. MARTINA DVOŘÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN VANĚREK, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|--------------------------------|---|
| Studijní program | N3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607T020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|--|--|
| Diplomant | Bc. Martina Dvořáková |
| Název | Analýza vlivu celulózových vláken v epoxidovém lepidle určeného pro lepení dřevěných nosných prvků |
| Vedoucí diplomové práce | Ing. Jan Vaněrek, Ph.D. |
| Datum zadání diplomové práce | 31. 3. 2014 |
| Datum odevzdání diplomové práce | 16. 1. 2015 |
| V Brně dne 31. 3. 2014 | |

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Handbook of Adhesion (2nd Edition), Ed. Packham, D. E., 2005, John Wiley & Sons
Pizzi A. Bioadhesives for Wood and Fibres, Reviews of Adhesion and Adhesives, Publisher Scrivener Publishing, 2168-0973 (Online), Vol. 1 (1), 2013
Richter, K., Bordeanu, N., Polez-Suevos, F., Zimmermann, T. Performance of cellulose nanofibrils in wood adhesives. In: Proc. Weiss bonding 2009, Rapperswil, 239-246
Zimmermann, T., Pöhler, E., Geiger, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. In Advanced Engineering Materials Vol. 6(9): 754-761
REICHMAN, Jay. Handbook of optical filters for fluorescence microscopy, Advanced Imaging Concepts, Inc., 40 pp
LAKOWICZ, I. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1983

Zásady pro vypracování

V oblasti dřevěných lepených prvků je v současnosti pozornost výzkumu zaměřena na možnost zvýšení duktilního chování epoxidového lepidla, čímž by se významně zvýšila schopnost lepidla přenášet napětí vyvolané od objemových změn dřevěného adherendu. Pro tyto účely jsou lepidla modifikována vlákny mající vyztužující charakter, mezi něž lze řadit i celulózní vlákno.

V teoretické části bude diplomová práce definovat hlavní typy lepidel používaných v tomto oboru, zejména s ohledem na hodnocení jejich tuhostních a pevnostních parametrů. Bude dále provedeno hodnocení chemického spolupůsobení celulózních vláken v polymerních lepidlech. Zbývající nosnou kapitolu teoretické části bude tvořit rešerše existujících testů zrychlené trvanlivosti lepených dřevěných spojů.

V praktické části bude detailně popsána metodika zadaného experimentu, tzn. přesná specifikace parametrů použitých materiálů a specifikace zvolených postupů pro provedení testů zrychlené trvanlivosti. Za dřevinu budou vybrány dřeviny smrku (odklon od požadavku normy) a referenční dřevina buk. Experimentální část bude obsahovat následující postupy řešení: 1) zvolení a optimalizace testu zrychlené trvanlivosti s ohledem na zkušební postupy cyklování dle EN 391, EN 302-1, 2, ASTM D2559, ASTM 3434; 2) příprava vzorků – předpoklad 1, 3 a 5 % hm. podílu vláken do připravovaných směsí epoxidového lepidla; lepení provádět při tlaku 0,8-1,0 MPa, doba zatížení dle typu lepidla, vytvoření tenké spáry lepidla tl. 0,1 mm; 3) expozice zkušebních vzorků (vzorky na smykovou pevnost dle EN 302-1) vybraným trvanlivostním testům a zkoušení pevnosti ve smyku; 4) zhodnocení vlivu vláken po hygrotermální expozici trvanlivostním zkouškám s ohledem na typ dřevěného adherendu podle výsledků smykových pevností a hodnot delaminace lepené spáry.

Doplňkově bude v experimentu provedena i elektronová mikroskopie určující způsob dispergace vláken v lepené spáře.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací

.....

Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Práce se zabývá vlastnostmi epoxidových lepidel, způsobem jejich vyztužování termoplasty, kaučuky a celulózovými vlákny. Dále je v práci popsána výroba, vlastnosti a typy celulózových vláken.

V praktické části bylo provedeno vyztužování epoxidové matrice různým množstvím celulózových vláken. Příprava směsi se prováděla dvěma způsoby a to homogenizérem nebo ultrazvukovým homogenizérem. Byly provedeny zkoušky na pevnost v tahu a dále smyková pevnost na vyrobených slepencích.

Klíčová slova

Epoxidová lepidla, celulózová vlákna, vyztužování, silany.

Abstract

The thesis deals with the properties of epoxy resins, their reinforcing by thermoplastic modified epoxies, rubbers and cellulose fibers. The thesis also describes the production, properties and types of cellulose fibers.

In the practical part of this thesis, there was executed reinforcement of epoxy matrix by different amounts of cellulose fibers. Mixing was performed in two ways – by a homogenizer or an ultrasonic homogenizer. There were also executed the tensile strength and shear strength tests to the manufactured conglomerates.

Keywords

Epoxy resins, cellulose fibers, reinforcement, silanes.

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Martina Dvořáková *Analýza vlivu celulózových vláken v epoxidovém lepidle určeného pro lepení dřevěných nosných prvků*. Brno, 2014. 62 s., 9 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Jan Vaněrek, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 16. 1. 2015

.....
podpis autora

Bc. Martina Dvořáková

PODĚKOVÁNÍ:

Tímto bych zde chtěla poděkovat vedoucímu diplomové práce panu Ing. Janu Vaněrkovi, Ph. D. za jeho rady, přístup a hlavně za čas, který mi věnoval při řešení dané problematiky. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině a přítelovi za intenzivní podporu během mého studia.

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod | 10 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1. EPOXIDOVÁ LEPIDLA | 11 |
| 1.1 Výroba epoxidů | 12 |
| 1.2. Způsoby vytvrzování epoxidových lepidel | 14 |
| 1.3 Typy tvrdidel, reakce | 14 |
| 1.4 Vlastnosti epoxidových lepidel | 16 |
| 2. CELULÓZA | 16 |
| 2.1 Nanofibrilovaná celulóza (NFC) | 17 |
| 2.2 Mikrofibrilovaná celulóza (MFC) | 17 |
| 2.3 Výroba vláken | 17 |
| 2.4 Fyzikální vlastnosti celulózy | 18 |
| 2.5 Úprava MFC, resp. NFC pro použití v polymerech | 19 |
| 3. ZPŮSOBY VYZTUŽENÍ EPOXIDOVÝCH LEPIDEL | 20 |
| 3.1 Modifikované epoxidy kaučukem | 21 |
| 3.2 Termoplastické modifikované epoxidy | 22 |
| 3.3 Vyztužování epoxidu celulózovými vlákny | 22 |
| 3.3.1 Dispergace celulózového nanovlákná v epoxidové matrici | 23 |
| 3.3.2 Povrchová úprava mikrofibrilované celulózy silanovým činidlem pro aplikaci do epoxidových kompozitů | 25 |
| 3.3.3 Vliv mikrofibrilované celulózy na mechanické vlastnosti CFRP plněného epoxidu | 26 |
| 3.3.4 Tahové vlastnosti epoxidové pryskyřice vyztužené nanofibrilovanou celulózou | 28 |
| 3.3.5 Komperace vlivů přidáním aditiv na vlastnosti epoxidové pryskyřice | 29 |
| 4. CÍL | 30 |
| II. PRAKTICKÁ ČÁST | 31 |

| | |
|---|----|
| 5. Metodika práce | 31 |
| 5.1 Epoxid a tvrdidlo | 31 |
| 5.2 Silany | 31 |
| 5.3 Forma | 33 |
| 5.4 Dřevěné BK nákližky..... | 34 |
| 5.5 Celulóza..... | 34 |
| NFC | 34 |
| MFC..... | 37 |
| 5.6 Dílčí receptury plněných epoxidových směsí s ohledem na typ silanu | 38 |
| 5.7 Dílčí receptury plněných epoxidových směsí s ohledem na množství NFC celulózy..... | 39 |
| 6. Metodika zkoušek..... | 40 |
| 6.1 Stanovení podélné smykové pevnosti dřevěných slepenců | 40 |
| 6.2 Stanovení tahových vlastností epoxidu | 44 |
| 6.3 Skenovací elektronový mikroskop (SEM) | 45 |
| 7. Výsledky zkoušek..... | 45 |
| 7.1 Vliv typu a množství silanu na vlastnosti MFC epoxidové směsi..... | 45 |
| 7.2 Vliv různého množství NFC vláken v epoxidu | 46 |
| 7.3 Analýza lomové plochy skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)..... | 49 |
| 7.4 Vliv modifikovaného epoxidového lepidla NFC vlákny na smykovou pevnost slepenců | 51 |
| 8. ZÁVĚR..... | 54 |
| 9. Seznam obrázků:..... | 60 |
| 10. Seznam tabulek: | 61 |
| 11. Seznam příloh: | 62 |

Úvod

Již v padesátých letech dvacátého století se pro kvalitní spojení vyráběných produktů začala používat epoxidová lepidla, která v té době splňovala všechny potřebné parametry. V současné době, kdy je kladen stále větší důraz na kvalitu vyráběných produktů, jsou epoxidová lepidla používána v široké škále oborů. Patří mezi ně například automobilový průmysl, letectví, stavebnictví a další odvětví. Protože se však požadavky na pevnost spojení stále zvyšují, hledají se různé příměsi, které vlastnosti epoxidů ještě umocní.

Je známe, že pojivové parametry epoxidových pryskyřic ještě zvyšuje jejich mísení s různými typy vláken.

Vznik polymerů na začátku 19. století odstartoval novou éru výzkumu použití přírodních vláken v různých oblastech. Ve stejnou dobu však vzrostl zájem i o syntetická vlákna, která začala vlákna přírodní, díky svým vynikajícím rozměrovým a dalším vlastnostem, nahrazovat v různých aplikacích. Nicméně, výroba syntetických vláken vyžaduje velké množství energie a ohrožuje kvalitu životního prostředí, při výrobě i při recyklaci. Výroba syntetických vláken je zároveň více nákladná než úprava vláken přírodních, a proto se úprava přírodních vláken znovu rozšiřuje. Výhodou přírodních vláken je i jejich nízká hmotnost, neabrazivnost, netoxicitá, již zmíněné nízké náklady na pořízení a vlákna jsou navíc biologicky rozložitelná. Mezi přírodní vlákna patří například len, bambus, sisal, konopí, juta a zejména celulózová vlákna. Jsou prováděny takové úpravy, aby byla přírodní vlákna na stejné, nebo dokonce i vyšší úrovni než vlákna syntetická. V současné době jsou přírodní vlákna hojně využívána jako výztužný materiál pro kompozity.

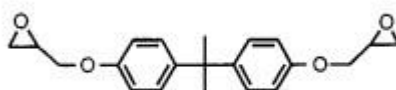
Tato diplomová práce se zabývá přidáním různého množství celulózových vláken do epoxidových pryskyřic a jejich upravenými vlastnostmi pro lepení nosných prvků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. EPOXIDOVÁ LEPIDLA

Epoxidové pryskyřice byly poprvé komerčně použity v roce 1946 švýcarskou firmou Ciba pod názvem Araklit. Brzy se výroba rozšířila do Spojených států a dalších zemí. Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem zahájil jejich výrobu v roce 1954 [2]. Jsou široce využívány v průmyslu jako ochranné nátěry a pro konstrukční aplikace jako jsou lamináty a kompozity, pro odlévání, lepení, lepidla a další. Schopnost epoxidové lepidla reagovat s různými podklady dává epoxidovým pryskyřicím jejich univerzálnost [1].

Jedná se o dvousložkové systémy s extrémně silným lepením. Umožňují lepení materiálů s vysokou pevností v tahu i tlaku, tím jsou epoxidová lepidla vhodná pro montáž, opravy, výrobu a jsou vhodná v případech nových konstrukcí a lepení různých materiálů jakými jsou například: kovy, tvrdé plasty, látky vyztužené vlákny, keramika, sklo, kámen a dřevo [5]. Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny, které obsahují průměrně více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu na jednu molekulu [1]. Tato skupina je velmi reaktivní a na její reaktivitu s velkým počtem látek (zesíťování makromolekulárních produktů) spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, laminátů atd. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází k malému smrštění [2]. Komerční epoxidové pryskyřice obsahují hlavní řetězce alifatické, cykloalifatické nebo aromatické. Ty se připravují buď z epichlorhydrinu nebo přímo epoxidací olefinů s perkyselinami. Jedna z nejčastějších epoxidových pryskyřic je diglycidylether bisfenol A (DGEBA) [1].



Obrázek 1: DGEBA - diglycidyl ether bisfenolu A [6]

Pro výpočet parametrů epoxidové pryskyřice se používají hodnoty a to:

Epoxidový index je veličina, která nám udává počet molů epoxidu na kilogram epoxidové pryskyřice [8].

Vzorec pro výpočet epoxidového indexu:

$$E. I. = \frac{1000}{\text{epoxidový ekvivalent}} [\text{mol. kg}^{-1}] \quad (1)$$

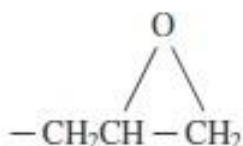
Epoxidový ekvivalent je takové množství pryskyřice, v gramech, které obsahuje jeden mol epoxidové skupiny [8].

$$E. E. = \frac{\text{množství pryskyřice}}{\text{moly epoxidové skupiny}} [\text{g. mol}^{-1}] \quad (2)$$

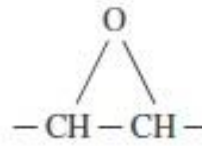
1.1 Výroba epoxidů

Epoxidové pryskyřice lze rozdělit na dvě skupiny:

- a) obsahující **glycidilové skupiny** vzniklé reakcí epichlorhydrinu + difunkčních sloučenin (bisfenoly, aromatické aminy, dikarboxylové skupiny, alifatické dioly atd.)
- b) obsahující **epoxidové skupiny** vzniklé epoxidací nenasycených sloučenin [3].



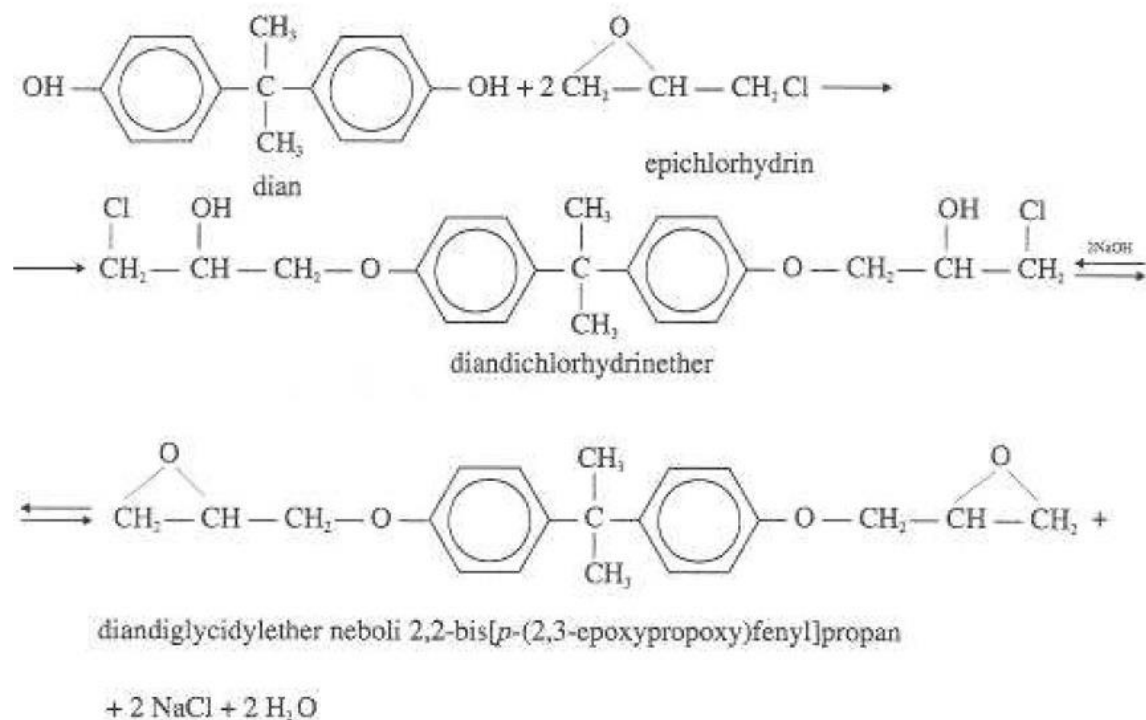
Obrázek 2: a) obsahující glycidilové skupiny [3]



Obrázek 3: b) obsahující epoxidové (oxiranové) skupiny [3]

Výroba epoxidů na bázi dianu (bisfenolu A) představuje cca 90 % světové produkce epoxidových sloučenin. Výchozí látka bisfenol A je vyroben kondenzací fenolu s acetonem. Dále proběhne alkalická kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem [2].

BISFENOL A



Obrázek 4: Reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem [3]

Vzájemným poměrem bisfenolu A a epichlorhydrinu lze připravit pryskyřice o různé relativní molekulové hmotnosti, prakticky v rozsahu asi od 380 do 5000. Teoreticky by nejmenší molární poměr dianu : epichlorhydrinu mohl být 1 : 2 [2].

Charakteristiky vybraných komerčních typů pryskyřic:

Tabulka 1: Charakteristiky vybraných typů pryskyřic od firmy SpolChemie a Momentive Specialty Chemicals [3, 4]

| | CHS EPOXY 531 (SpolChemie) | CHS EPOXY 512 (SpolChemie) | CHS EPOXY 474 (SpolChemie) | CHS EPOXY 510 EPIKOTE 828 (Momentive) | CHS EPOXY 222 EPIKOTE 1001 (Momentive) | CHS EPOXY 111 EPIKOTE 1004 (Momentive) | CHS EPOXY 040 BX40 EPIKOTE 1007 (Momentive) |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|--|
| Epoxidový index [mol/kg] | 5,5-5,7 | 4,3-4,8 | 4,5-4,9 | 5,32-5 | 1,94-2,25 | 0,95-1,1 | 0,45-0,56 |
| Epoxidový ekvivalent [g/mol] | 175-182 | 208-233 | 204-223 | 188-200 | 445-515 | 910-1050 | 1800-2200 |

1.2. Způsoby vytvrzování epoxidových lepidel

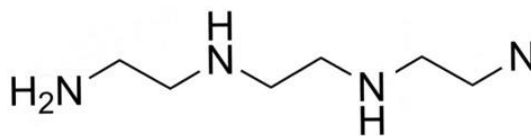
Epoxidová lepidla mohou být vytvrzována celou řadou tvrdidel, výběr vhodného tvrdidla záleží na požadavku dosažení určitých vlastností výsledného produktu. Rovněž závisí na podmínkách prostředí pro vytvrzení polymeru. Výběr vhodného tvrdidla hraje důležitou roli zejména v případě modifikovaných pryskyřic, kde vytvrzovací činidla mohou mít vliv na rychlost vytvrzování, hustotu zesítní, morfologii a nakonec i vliv na lomovou houževnatost modifikované epoxidové pryskyřice [1].

1.3 Typy tvrdidel, reakce

Epoxid může reagovat s chemickými látkami s různými strukturami, zejména těmi, které aktivují atomy vodíku, jako jsou alkoholy, aminy a karboxylové kyseliny atd. Existují tři základní způsoby vytvrzení epoxidů, vytvrzování probíhá polyadici probíhající na epoxidových skupinách (hlavně polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin), polykondenzací na přítomných hydroxylových skupinách (- OH) a polymerací epoxidových skupin [3].

A. Vytvrzování pomocí aminových sloučenin

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat epoxidové pryskyřice za normální teploty a krátké doby. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny [2]. Primární amin reaguje s epoxidovou skupinou za vzniku sekundárního aminu a sekundárního alkoholu. Sekundární amin může dále reagovat s epoxidovou skupinou za vzniku terciálních aminů [1]. Pro vznik zasíťovaného produktu je zapotřebí, aby použitý polyamin měl v molekule min. 3 aktivní atomy vodíku [2]. Alifatické a cykloalifatické polyaminy, vytvrzují epoxidovou pryskyřici za normální teploty během poměrně krátké doby a používají se pro lepidla, tmely, nátěrové hmoty, lící podlahoviny a polymerbetony. Nejčastěji to jsou diethylentriamin, dipropylentriamin, triethylentetramin [2].



Obrázek 5: Triethylenetetramin se třemi aktivními vodíky [3]

Potřebné množství tvrdidla se vypočte z epoxidového ekvivalentu použité pryskyřice a aminového ekvivalentu příslušného polyaminu [2, 3].

$$\text{množství tvrdidla (v \%, vztaženo na hmotnost EP)} = \frac{\text{aminový ekvivalent polyaminu}}{\text{epoxidový ekvivalent EP}} \cdot 100 \quad (3)$$

B. Vytvrzování anhydridy

Způsoby vytvrzování epoxidů anhydridy jsou založeny na cykloalifatické struktuře. Epoxi-anhydridové systémy vykazují nízkou viskozitu a dlouhou dobu zpracovatelnosti. Po vytvrzení mají dobré elektrické a mechanické vlastnosti. Jiné vytvrzování je i za pomoci karboxylových kyselin, fenolových novolakových pryskyřic a izokyanátů [1]. Anhydridy polykarboxylových kyselin jsou jednou z nejdůležitějších skupin tvrdidel epoxidové pryskyřice. Používají se pro zalévací, impregnační a laminační pryskyřice v elektrotechnice v kombinaci s nízkomolekulárními typy pryskyřic a pro nátěrové hmoty v kombinaci s vícemolekulárními typy pryskyřic. Tyto směsi vykazují při nižších teplotách dlouhou životnost [2].

C. Polymerace EP

Jako katalyzátory polymerační reakce na epoxidových skupinách přicházejí v úvahu terciální aminy a kvartérní amoniové sloučeniny nebo komplexy fluoridu boritého BF_3 . Rovněž melaminformaldehydové, močovinoformaldehydové a fenolformaldehydové pryskyřice mohou reagovat s hydroxylovými skupinami s vysokou molekulovou hmotností epoxidových pryskyřic [1]. Spojení molekul epoxidové pryskyřice je přitom uskutečňováno výhradně etherovými můstky. U pryskyřic obsahujících ještě hydroxylové skupiny je reakce složitější, neboť se jí účastní i tyto skupiny [2].

1.4 Vlastnosti epoxidových lepidel

a) Vliv struktury na adhezi a kohezi

Na adhezi se hlavně podílejí skupiny epoxidové a hydroxylové, popř. nitrilové skupiny z tvrdidla. Epoxidová lepidla mají vliv na adhezi jen v první fázi lepení, tj. ve fázi smáčení povrchu, působí však mnohem účinněji než skupiny hydroxylové, protože se snadněji adsorbují na polární podklad. V dalším pochodu tyto skupiny mizí s reakcí s tvrdidly, s nimiž vytvářejí makromolekulu.

Dobrá adheze pryskyřice však nemusí znamenat, že je pryskyřice dobrým lepidlem. Lepidlo se musí vyznačovat také dobrou kohezí [7].

b) Chemická odolnost

Epoxidové pryskyřice mají všeobecně dobrou chemickou odolnost. Odolávají zejména velmi dobře alkáliím a vedle toho i zředěným anorganickým a organickým kyselinám. Chemická odolnost epoxidových pryskyřic stoupá s délkou řetězce molekuly a se stupněm zesílení [7].

c) Odolnost za tepla

Odolnost epoxidových pryskyřic závisí do značné míry na druhu použitých tvrdidel a na stupni zesíťování. Tvrdidla s alifatickými řetězci všeobecně dodávají epoxidovým pryskyřicím menší odolnost za tepla než tvrdidla s aromatickým jádrem [7].

d) Elektroizolační vlastnosti

Epoxidové pryskyřice mají výborné elektroizolační vlastnosti. Pryskyřice mají elektrickou pevnost asi 25 kV/mm. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány především druhem použitých tvrdidel. Výborné elektroizolační vlastnosti dodávají epoxidovým pryskyřicím tvrdidla s aromatickými jádry a velmi důležitý je malý obsah elektrolytů [7].

2. CELULÓZA

Celulóza je definována jako makromolekulární látka, je tvořena nerozvětvenými řetězci proměnné délky sestavených z beta-glukózy, která je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn a spolu s dalšími látkami se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn. Elementární složení odpovídá vzorci $C_6H_{10}O_5$ [10].

Celulóza je nerozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu. Je využívána

pro výrobu celulózových vláken z přírodních polymerů. To jsou vlákna z regenerované celulózy a z derivátů celulózy [11].

2.1 Nanofibrilovaná celulóza (NFC)

Nanofibrilovaná celulóza vzniká kombinací mechanických procesů a následné kyselé hydrolyzy na celulózu bohatých přírodních zdrojů. V závislosti na původu, tyto NFC mohou mít průměr v rozmezí **od 2 do 10 nm** a jejich délka může dosáhnout až několika desítek mikronů. Mají velmi vysoký tvarový index (*aspect ratio*), který má za následek vyztužující funkci [12].

2.2 Mikrofibrilovaná celulóza (MFC)

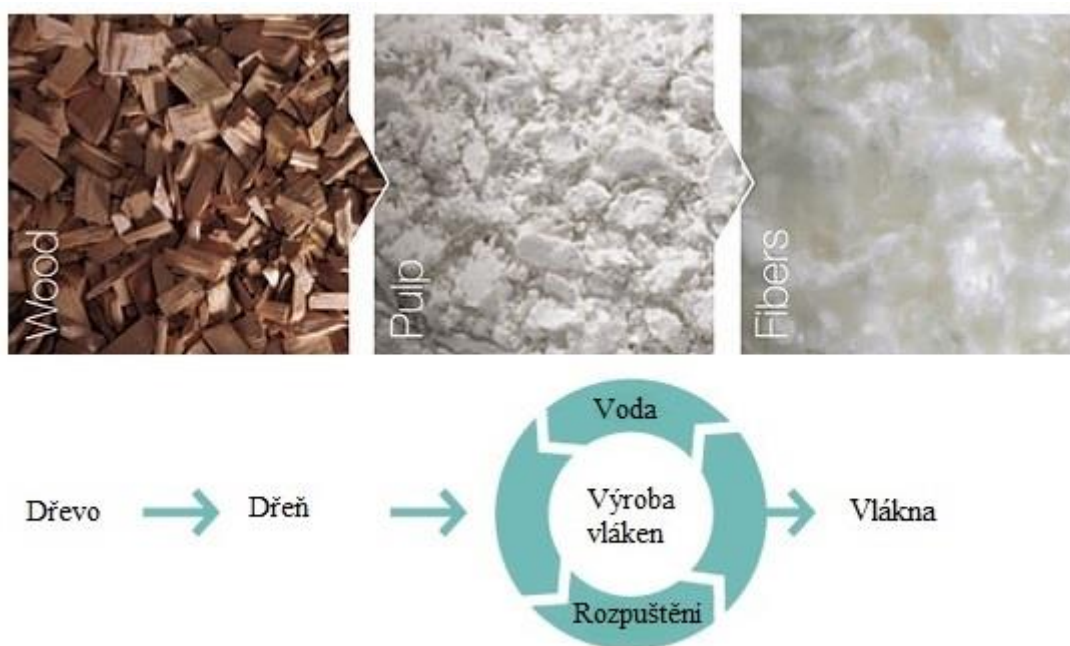
Mikrofibrilovaná celulóza (MFC) [10] je získávána pomocí jednoduchého mechanického procesu, který zahrnuje očišťování a vysokotlakou homogenizaci buničiny. Mechanické třecí síly během zpracování podporují rozvláknění celulózových vláken a vytvoření mikrovláken s **průměrem od 10 do 100 nm**, přičemž síťová struktura stále zůstává [12]. MFC se tedy ve skutečnosti skládá z několika (10 až 50) vláken celulózy s průměrem vlákna 2-10 nm a délkou několika desítek mikronů [10].

2.3 Výroba vláken

Celulóza se většinou získává ze stromů, které jsou vhodné pro výrobu kvalitní buničiny. Suroviny vstoupí do drtiče jako polena, ze špalků se poté odstraní kůra, která se shromažďuje dále ke spalitelným zbytkům. Proces odstranění kůry usnadní vaření, dále jsou tyto kusky podrobeny detekční kontrole a pak poslány do oblasti, kde se kusy rozdrtí.

Po rozdrcení začne proces rozvláknování a to je vaření dřevěné třísky při určité teplotě a tlaku se speciálními chemikáliemi. Cílem tohoto rozvláknění je odstranit přírodní klíh (lignin) a odhalit jednotlivá vlákna [14]. V závislosti na tom, jaké chemikálie se na toto rozvláknění použijí, vzniká buničina sulfátová (zásadité chemikálie – hydroxid sodný a sulfid sodný), kterou vzniká asi 80 % buničiny v ČR a buničina sulfitová (kyselé chemikálie – kyselina siřičitá a siřičitany). Cílem je eliminovat obsah ligninu tak, aby vlákna zůstala neporušená a zachovala si svoji pevnost [29]. Tento proces je pečlivě navržen pro maximální pevnost a viskozitu buničiny. Po uvaření se buničina promyje pro odstranění chemikálií a zbývajícího ligninu a pak poslána do bělicího zařízení. Bez bělení by produkty byly hnědé, většinou se používá chlór. Proces bělení probíhá stále

dokola, dokud se nedosáhne požadované bělosti bez degradace vláken. Dále pokračuje buničina do lisu, kde je voda vymačkávána. Na konci procesu jsou vysušená vlákna [14].



Obrázek 6: Výroba celulóзовých vláken [13]

2.4 Fyzikální vlastnosti celulózy

a) Hustota celulózy

Se stanovuje změřením jejího objemu ponořením do tekutiny, např. do vody nebo toluenu. Při použití vody se získají vyšší hodnoty než při použití nepolárních kapalin, protože celulóza jako pórovitý materiál část vody pohlcuje [25].

b) Optické vlastnosti

Celulóza je opticky anizotropní, tj. její optické vlastnosti jsou v různých směrech různé [25].

c) Povrchové a elektrické vlastnosti celulózy

Celulóзовý vláknitý materiál má značný specifický povrch. Při styky s vodou, vodnými či nevodnými roztoky dostává povrch celulóзовého vlákna elektrický náboj. Celulóza je obvykle nabita záporně, což je pravděpodobně způsobeno tím, že celulóзовý materiál má kyselou povahu [25].

d) Mechanická pevnost celulóзовých vláken

Mechanická pevnost celulóзовých vláken je základem technického použití celulózy. Jde o pevnost po délce, která souvisí se strukturou celulóзовých makromolekul. Dlouhé makromolekuly, pokud jsou uspořádány ve směru osy vlákna, kladou odpor proti přetržení, který se rovná síle kovalentních chemických vazeb. Protože celulóza obsahuje i amorfni části, je její pevnost výslednicí dvou složek, a to teoretické pevnosti dlouhých makromolekul a soudržnosti mezi molekulami v amorfni oblastech. Celulóza se při napínání chová tak, jako by obsahovala dvě složky – jednu pevnou, pružnou, která se po napnutí a uvolnění smrští na původní délku, a druhou viskózní, která se při napínání chová jako vysokoviskózní kapalina a po namáhání zůstane trvale deformována [25].

e) Sorpce a bobtnání celulózy vodou

Vztahy mezi celulózou a vodou mají prvořadý význam pro mnohé technologické pochody. Celulóza by vzhledem k obsahu tisíců hydrofilních hydroxylových skupin (skupin přitahujících vodu) měla být rozpustná ve vodě. Krystalické úseky celulóзовých makromolekul jsou však hydrofobní (odpuzují vodu), protože molekulární síly mezi celulóзовými řetězci jsou silnější než přitažlivé síly mezi makromolekulami celulózy a vody. Voda se zachycuje jen v amorfni podílu vlákna a na povrchu orientovaných krystalických útvarů. Váže se nejprve jenom na amorfni podíl, který přitom bobtná. Voda může být vlákna celulózy zachycována různým způsobem, jako voda volná, kapilární, sorpční a voda molekulárně vázaná.

- volná voda je voda vně vláken. Síly, kterými je vázána, jsou velmi slabé, a proto ji lze snadno odstranit např. filtrací, vymačkáním nebo odstředěním.

- kapilární voda je voda přítomná mezi krystality celulózy. Je zadržována silami povrchového napětí a k jejímu odstranění je už zapotřebí mnohem větší energie.

- sorpční voda je voda zachycená neobsazenými hydroxylovými skupinami polysacharidů.

- konstituční (molekulová) voda je voda vázaná chemickými vazbami v makromolekule celulózy [25].

2.5 Úprava MFC, resp. NFC pro použití v polymerech

Jak je patrné, tak jednou z nevýhod celulóзовých vláken pro jejich využití v průmyslu je silný hydrofilní charakter jejich povrchu, který potlačuje homogenní disperzi těchto vláken v nepolárních polymerech. Důsledkem hydrofilního charakteru vláken se

zeslabuje adheze, což ve výsledku snižuje mechanické vlastnosti takto plněných kompozitů. Proto se hledají možnosti, jak chemicky změnit přírodní vlákna tak, aby byly kompatibilní s hydrofobní polymerní matricí. V případě NFC a MFC, lze stabilní disperze dosáhnout jen ve vodě nebo ve vysoce polárních organických rozpouštědlech, jako je N, N - dimethylformamid (DMF) [12].

3. ZPŮSOBY VYZTUŽENÍ EPOXIDOVÝCH LEPIDEL

Epoxidové pryskyřice jsou důležité termosetové polymery, které jsou široce používány jako směsi pro aplikace v automobilovém, leteckém a stavebním průmyslu. Tyto polymery dosáhly širokého využití díky jejich odolnosti proti korozi, tepelné stabilitě, vysokému modulu pevnosti a nízkému smrštění při vytvrzení.

Vzhledem k vysoce zesítené povaze epoxidových pryskyřic mají tyto pryskyřice sklon být křehké, což omezilo jejich využití v mnoha kritických oblastech. Tato vlastnost obecně koreluje s jejich chemickou strukturou. Je mnoho faktorů, které přispívají ke zvýšení houževnatosti epoxidové pryskyřice. Některé faktory, které byly považovány za důležité pro houževnatost epoxidových pryskyřic, je morfologie vytvrzujících materiálů a adheze mezi částicemi a matricí. Pro zlepšení tuhosti, tvrdosti, teploty skelného přechodu a smrštění se přidávají anorganická plniva do polymerní matrice. Dalším velmi důležitým faktorem je vztah mezi vlákny a mechanickými vlastnostmi a morfologií epoxidové matrice. Velmi rozšířené je vyztužování kontinuálními vlákny uhlíkovými a skelnými. Je velmi důležité vědět, jaké účinky bude mít výztužné vlákno na epoxidovou matrici. Zlepšení mechanických a dalších vlastností kompozitních materiálů závisí především na obsahu plniva, tvaru a velikosti, vlastnosti povrchu a stupně dispergace [9].

Vzhledem k obecně vysoké zesítené povaze epoxidů mají tendenci být křehčí, což omezuje jejich využití v mnoha kritických oblastech. Tato vlastnost obecně souvisí s jejich chemickou strukturou. Existuje mnoho faktorů, které přispívají ke zlepšení houževnatosti epoxidové pryskyřice pomocí její modifikace. Houževnatost je mírou materiálové odolnosti proti poruše. Lomová houževnatost je velice často vyjadřována jako kritická hodnota faktoru intenzity napětí K_{IC} (pro analýzu napětí). Pro zlepšení houževnatosti epoxidových pryskyřic lze použít různé metody.

- a) Jedním ze způsobů je chemická modifikace tuhého epoxidového řetězce tím, že se sníží hustota zesíťování zvýšením molekulární hmotnosti epoxidových monomerů a/nebo snížením funkčních (reaktivních) skupin u tvrdidel.
- b) Dalším způsobem je modifikace epoxidu pomocí zabudování dispersní látky obsahující částice mající vyztužující funkci. Jedná se zejména o kaučuky, termoplastické látky anebo inkluze pevných částic, jako je silika, sklo atp. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě použití modifikace epoxidů kaučukem [1].

3.1 Modifikované epoxidy kaučukem

Lomová houževnatost může být výrazně zvýšena modifikací kaučukem. Nejvíce jsou dostupné kaučuky s obsahem kopolymerů butadienu a akrylonitrilu, tyto jsou dostupné s rozdílným množstvím akrylonitrilu (0 až 26%). Pro svojí nízkou molekulovou hmotnost (3400 až 4000 g/mol) jsou butadien-akrylonitrilové kaučuky **rozpustné** v DGEBA a mohou být dále syntetizovány. V době, kdy dojde k vytvrzení této směsi, kaučuk pak precipituje v kompozitu jako druhá fáze. Již při plnění epoxidu 10 phr kaučukovým plnivem lze dosáhnout výrazného zvýšení lomové houževnatosti takto modifikované epoxidové pryskyřice. Lze však pozorovat mírné snížení teploty skelného přechodu a modulu pružnosti. Nicméně, mechanismus tohoto vytvrzování je stále předmětem diskuze. Hlavní problémy jsou, zda kaučuk nebo matrice vstřebává většinu energie, zda matrice absorbuje většinu energie a dochází k rozvoji trhlin právě v matrici. Tyto vysoce tvárné epoxidové pryskyřice obvykle vykazují nízké hodnoty teploty skelného přechodu (obvykle pod 100 °C) a nízkou hustotu zesíťování, a proto nejsou vhodné pro vysoce kvalitní struktury např. kompozity nebo lepidla používaná v elektronice nebo ve vesmírných programech.

Mimo reaktivních kaučuků, existují i **nerozpustné**, nereaktivní kaučukové modifikátory, které byly použity k úpravě epoxidových systémů. Takto vytvořené disperze epoxidů s nerozpustnými kaučuky jsou zvláště užitečné v mnoha adhezivních a kompozitních aplikacích, protože fáze kaučuku v kompozitu je relativně stálá a rezistentní na změny v podmínkách vytvrzování. Teplota skelného přechodu se nesnižuje s rostoucím podílem kaučuku do určité hodnoty míry plnění. Kromě těchto aspektů, modul pružnosti takto modifikovaných epoxidových systémů se může měnit nezávisle na teplotě skelného přechodu.

Kaučukem modifikované epoxidové systémy jsou úspěšně odzkoušeny pro použití jako lepidla. Nicméně, v případě požadavku na vysoce kvalitní epoxidové pryskyřice je vyztužovací účinek obvykle nedostatečný. Rovněž i vlivem nízké teploty skelného přechodu kaučuků je snížena maximální teplota pro případné použití takto modifikovaných epoxidových pryskyřic [1].

3.2 Termoplastické modifikované epoxidy

Výkonné technické termoplasty (např. polyether ketony, ad.) byly použity jako možné přísady zvyšující lomovou houževnatost epoxidových pryskyřic. Používají se buď jako granulované částice nebo jako polymery rozpuštěné v kapalném epoxidu a později se vysrážejí jako druhá fáze částic. Hlavní výhodou těchto termoplastických modifikačních přísad je to, že jejich začlenění do epoxidové pryskyřice nevede ke snížení modulu pružnosti a teploty skelného přechodu.

Ve srovnání s kaučukovým modifikovaným systémem, využití tuhých termoplastických polymerů nabízí zlepšení lomové houževnatosti pro epoxidy vysokohustotně zesíťované. Výhoda termoplastických modifikovaných epoxidových systémů spočívá v tom, že modul a teplota skelného přechodu z modifikované epoxidové pryskyřice může být zachována, ale zlepšení lomové houževnatosti může být prováděno v přímé závislosti s množstvím přidaného termoplastického plniva. Použití reaktivních modifikovaných termoplastů poskytuje dobrou přilnavost mezi epoxidem a termoplastickou fází pomocí chemických spojení, které umožňují předvídatelnou morfologii a chemickou odolnost amorfních termoplastů. Nicméně v některých případech je třeba zvážit omezené technologie zpracování a rovněž vyšší výrobní náklady [1].

3.3 Vyztužování epoxidu celulóзовými vlákny

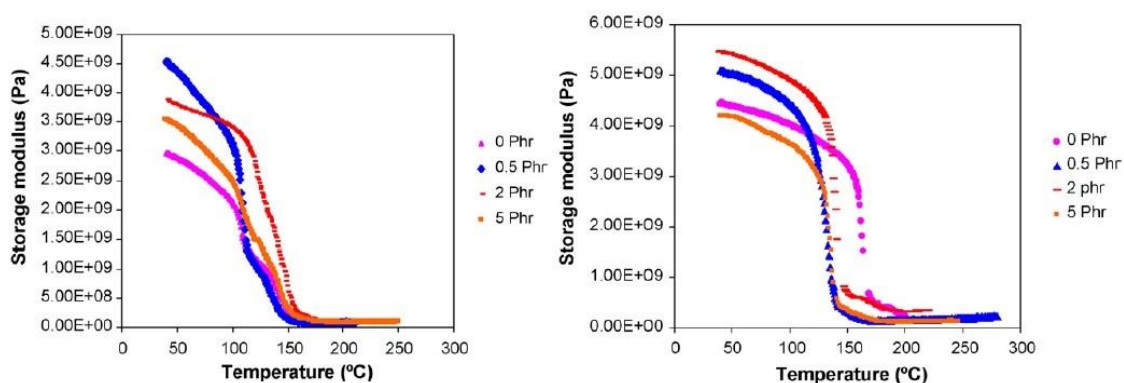
V posledních letech dochází k masivnímu používání přírodních vláken jako výztuží v polymerech a kompozitech. Přírodní vlákna mají mnoho výhod, mezi které lze zařadit udržitelnost, obnovitelnost, recyklovatelnost, širokou dostupnost, nízkou hustotu, biologickou rozložitelnost a v neposlední řadě nízké náklady na pořízení do kompozitních struktur. V poslední době se s různými modifikacemi nanocelulózy (*nano fibrile cellulose NFC*) zvyšuje výběr jejich vláken a rozšiřuje se jejich využití vzhledem k jejich vynikajícím vlastnostem v kompozitech [26].

3.3.1 Dispergace celulóзовého nanovlákn v epoxidové matrici

V experimentu (Omrani, A. a kol., 2008) byla použita nanofibrilovaná celulóza NFC (s průměrnou délkou 5 až 60 nm) při plnění do epoxidu (DGEBA, epoxidový ekvivalent 185 g/mol). Vytvrzování bylo provedeno dvěma tvrdidly diethylentriamine (Dien) a 4,4'-diaminodifenolmethan (DDM). Výroba vzorků probíhala tak, že obě směsi (s rozdílnými tvrdidly) měly stejné množství epoxidu a tvrdidla, ale měnil se obsah celulóзовých vláken, který byl 0,5phr; 2phr a 5phr. Epoxidová pryskyřice byla smíchána s NFC pomocí mechanického homogenizátoru po dobu 10 minut.

Viskoelastické chování plněných EP:

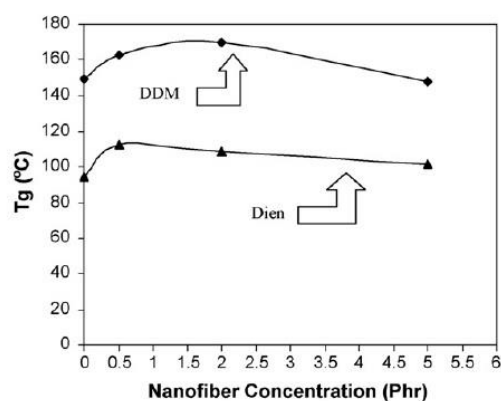
Kompozit s tvrdidlem Dien s 5phr a 0,5phr NFC vykazoal při 45 °C modul pružnosti o 19% a 51% vyšší než epoxid bez plnění. Při stejné teplotě, epoxid s tvrdidlem DDM při 2phr a 0,5phr ukázal o 23% a 14% také vyšší modul než jen referenční epoxid.



Obrázek 7: DMA analýza referenčního epoxidu a plněné epoxidové pryskyřice NFC s různými tvrdidly (vlevo DGEBA/Dien, vpravo DGEBA/DDM)[9]

Vliv tvrdidla na teplotu skelného přechodu T_g :

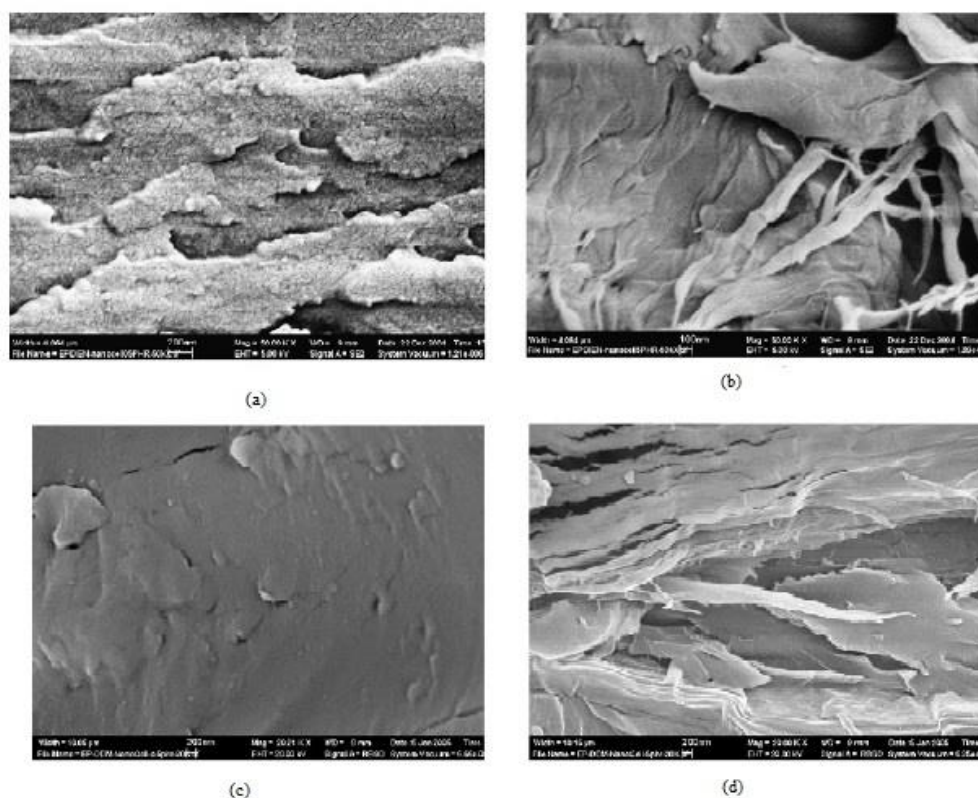
Při nízké koncentraci NFC 0,5phr byla zjištěna teplota skelného přechodu (T_g) vyšší než u referenčního epoxidu pro oba dva typy epoxidu. S 5phr NFC směsi nevykazovaly lepší mechanické vlastnosti v závislosti na zvýšení teploty skelného přechodu. Avšak zvýšení teploty skelného přechodu je přisuzováno dobré adhezi mezi matricí a vlákny.



Obrázek 8: Závislost teploty skelného přechodu na množství NFC [9]

Morfologie lomové plochy:

Výsledky ukázaly, že lomové plochy u epoxidových systému s různým typem tvrdidla vykazují malé rozdíly mechanismu porušení lomové plochy.



Obrázek 9: SEM snímek DGEBA/Dien a) NFC 0,5phr (50K×), b) NFC 5phr (50K×) a DGEBA/DDM c) NFC 0,5phr (20,2K×), d) NFC 5phr (20,2K×) [9]

Na obrázku 9 (d) je znázorněn lomový povrch druhé směsi DGEBA/DDM epoxidového lepidla při plnění 5 phr v důsledku porušení vlákna od matrice, kdy vlákno omezuje pohyb polymerního řetězce. Lze předpokládat, že vlákno uvolněné

z epoxidové matrice pod zatížením je zodpovědné za snížení mechanických vlastností při tomto vyšším stupni plnění. Rovněž na snímku je patrný rozvoj mikrotrhlin. Při dalším zatížení se mikrotrhliny spojily, aby vytvořily jednu dominantní trhlinu. Nicméně, oba epoxidové systémy vykazovaly téměř hladký povrch při malém množství vláken 0,5phr. U tohoto množství celulóзовých vláken v epoxidové matrici je rovnováha mezi mechanickými a termomechanickými vlastnostmi.

Analýzou epoxidových systémů s NFC vlákny, viskoelastického chování a studiem morfologie bylo prokázáno, že vlákna mají příznivý dopad na epoxidové systémy s aminovými tvrdidly. Při malém **stupni plnění vlákny (0,5 phr)** se zvýší teplota skelného přechodu. Vyšší plnění epoxidu zde snižuje pevnosti a poté i teplotu skelného přechodu. Lze tedy předpokládat, že množství 0,5phr celulóзовých vláken má lepší vlastnosti na epoxidovou matrici [9].

3.3.2 Povrchová úprava mikrofibrilované celulózy silanovým činidlem pro aplikaci do epoxidových kompozitů

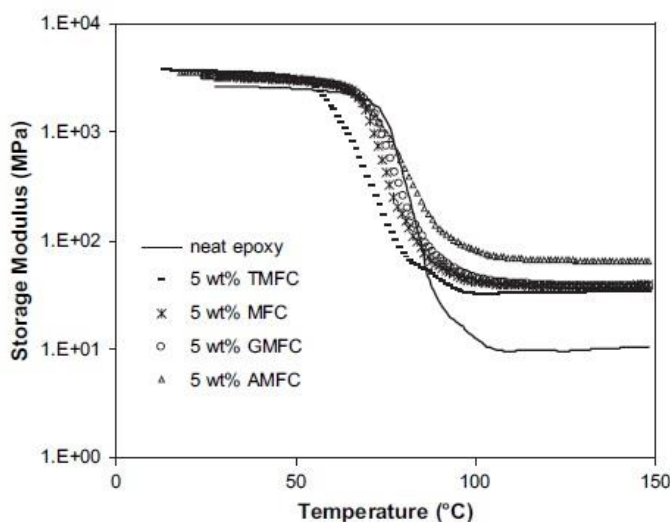
V experimentu (Lu, J. a kol., 2008) byla použita MFC celulóza (10 – 100 nm), která byla získána homogenizačním procesem ze sulfátové buničiny (50 % borovice, 40 % smrk a 10 % douglaska tisolistá). Jako epoxid byl použit Resin 863 a tvrdidlo polyether amin (D-230) v poměru 100/35,2. Zjišťoval se vliv rozpouštědla, povrchová modifikace vláken silany, dynamicko mechanická analýza a termální stabilita.

Povrchová úprava silanem jako vazebním činidlem

Důvodem volby silanových činidel bylo zlepšení disperse celulózy v nepolární polymerní matrici a zvýšení adheze této vazby. Povrchová modifikace MFC silanem zahrnuje hydrolýzu a kondenzaci triethoxysilanu, které tvoří $\equiv\text{Si} - \text{OH}$ -nosný oligomer. Tyto oligomery mohou tvořit vodíkové vazby s $-\text{OH}$ skupinami celulózy při pokojové teplotě a kondenzační reakce probíhá za vzniku Si-O-C vazeb. MFC celulóza se zde upravila dvěma různými silanovými činidly, a to 3-aminopropyltriethoxysilanem (APS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilanem (GPS). Modifikace povrchu byla potvrzena použitím FTIR. Tyto typy modifikace změnily charakter MFC **z hydrofilního na hydrofobní**, ale nebyla ovlivněna krystalická struktura celulózy. Neošetřená a ošetřená MFC byla začleněna do epoxidového systému za použití acetonu jako rozpouštědla.

DMA analýza:

V této studii bylo posuzováno **množství 5 % MFC** s různými silany s referenčním epoxidem. Referenční epoxid má nejvyšší dynamický modul (*storage modulus*) 2,59 GPa při 30 °C. Se začleněním 5 % MFC do matrice se výrazně zvyšuje dynamický modul na 3,12 GPa, také při 30 °C, dynamický modul je tedy o 0,5 GPa vyšší oproti referenčnímu epoxidu. Povrchové modifikace zde mají pozitivní dopad na kompozit. Navíc, dynamický modul při 130 °C při použití APS silanového činidla v MFC/matrici je dvakrát vyšší, než pouze v MFC kompozitu bez silanového činidla, a zhruba sedmkrát vyšší než u referenčního epoxidu, což značí lepší rozptýlení vláken v epoxidové matrici a také silnější spojení mezi matricí a vlákny a to z důvodu vysoké reaktivity aminofunkčních skupin s APS v epoxidové matrici.



Obrázek 10: *Dynamický modul referenčního epoxidu a s určitým množstvím MFC [12]*

Úprava silanem APS měla za následek lepší mechanické vlastnosti kompozitního materiálu. Dynamický modul oproti referenční celulóze se s úpravou zvýšil o 55 MPa. Popsané povrchové úpravy mohou být použity na MFC stejně jako na ostatní celulózová vlákna [12].

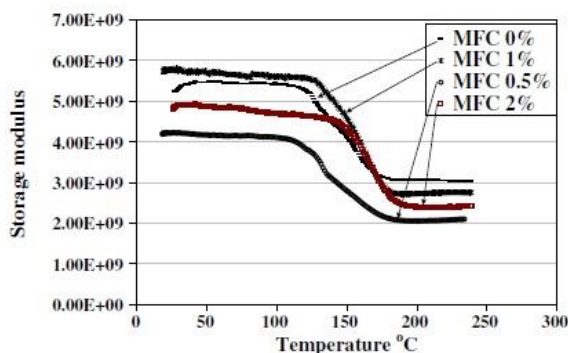
3.3.3 Vliv mikrofibrilované celulózy na mechanické vlastnosti CFRP plněného epoxidu

V experimentu (Gabr, M. H., 2009) se použila MFC celulóza (velikost 10 – 100 nm), epoxidová pryskyřice (Epon Resin 828) jako matrice a modifikovaný alifatický

polyamin tvrdidlo (JERCure-113). MFC byla předupravena výměnou etanolu za účelem odstranění vody a poté vyfiltrována vakuovou pumpou. Poté byla MFC míchána s dalším množstvím etanolu a ultrazvukovým homogenizérem po dobu 10 minut. Celkem byly připraveny tři směsi s 0; 0,5; 1 a 2 % MFC.

DMA analýza:

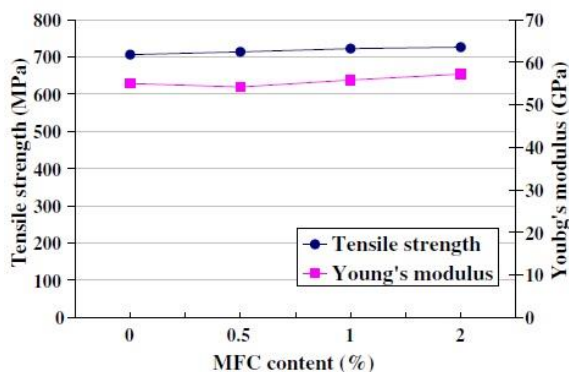
Průběh dynamického modulu pro referenční epoxid a pro epoxidy plněné MFC je zřejmý z Obr. č. 11. Hodnota E' (*storage modulus*) pro referenční epoxid je 5,3 GPa při 30 °C, při plnění 1 % MFC se zvyšuje dynamický modul na 5,8 GPa, což je cca o 10 % více. Naopak při dalším plnění 2 % MFC modul klesá na 4,9 GPa. Při plnění 0,5 % je modul nejvyšší 4,2 GPa.



Obrázek 11: Dynamický modul referenčního epoxidu a epoxidu s různým množstvím MFC [26]

Modul pružnosti a pevnost v tahu:

Výsledky ukazují, že Youngův modul vykazuje mírný pokles s 0,5 % MFC a následuje mírný nárůst s 1 a 2 % MFC. Pevnost v tahu byla téměř konstantní v různém poměru MFC.



Obrázek 12: Pevnost v tahu a Youngův modul při různém plnění [26]

Teplota skelného přechodu:

Referenční epoxid měl teplotu skelného přechodu 162°C a s přidáním 2% MFC se teplota skelného přechodu zvýšila o 12°C na 174°C. Patrný rozdíl je důsledkem rozdílné hustoty zesíťování epoxidové matrice, čímž se zvýšila teplota skelného přechodu.

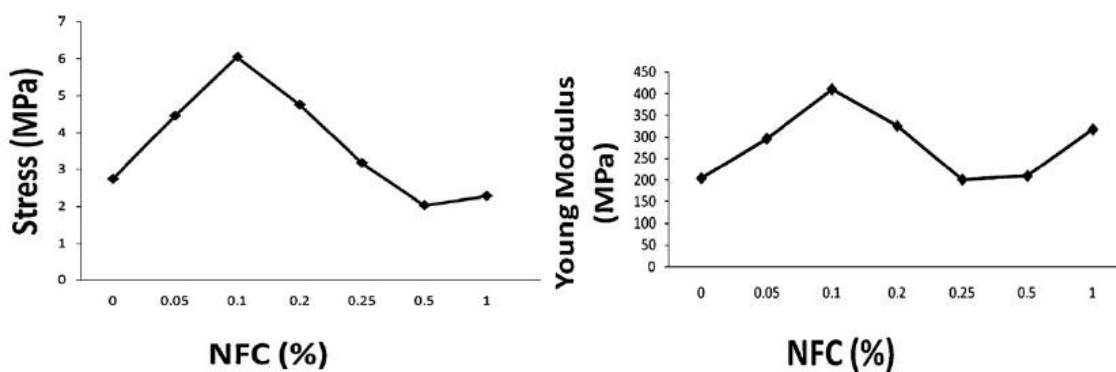
Výsledky tedy ukazují, že **množství 2 % MFC** je v této studii nejlepší. Má nejvyšší teplotu skelného přechodu, storage modul, pevnost v tahu i Youngův modul [26].

3.3.4 Tahové vlastnosti epoxidové pryskyřice vyztužené nanofibrilovanou celulórou

V této práci (Al-Turaif, H. A., 2012) byla použita NFC celulóza (s průměrem 20 až 50 nm a délkou okolo 1 mikronu). Suspenze se připravila mechanickým mícháním vláken s vodou za sucha. Použila se epoxidová pryskyřice na vodní bázi (Nitflor FC130). Pro snížení výskytu vzduchových pórů ve směsi se epoxidová pryskyřice připravila jako první, poté se smísila s NFC vlákny v mechanickém mixéru po dobu 20 minut. Pro odstranění bublin se použila vakuová sušárna. NFC byla připravena s epoxidem v různých hmotnostních poměrech (0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 1

Tahová pevnost a modul pružnosti:

Výsledky ukázaly, že Youngův modul byl nejvyšší s 0,1 % NFC a pak vykazoval sníženou tendenci. Pevnost při napětí vykazovala stejné hodnoty jako Youngův modul.



Obrázek 13: Modul pružnosti a Youngův modul různého množství plnění NFC [27]

Závěrem lze říct, že přidavek malého množství NFC výrazně zlepšil mechanické vlastnosti epoxidového systému. Optimální obsah NFC byl 0,1 %. S dalším přidáním NFC mimo optimální procento klesají mechanické vlastnosti. Z toho vyplývá, že s nízkým

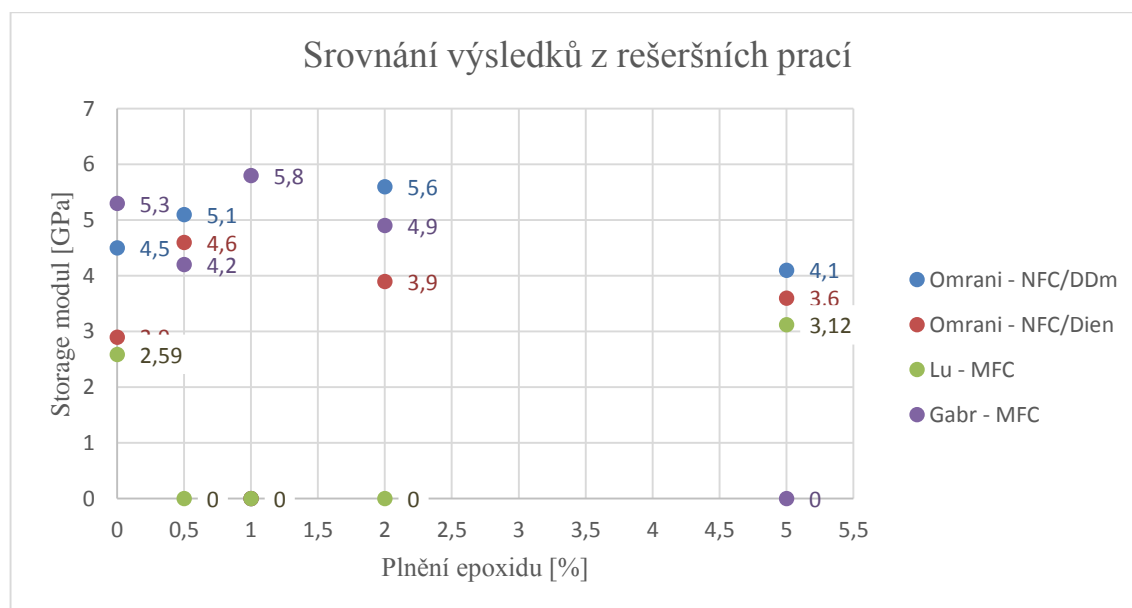
množstvím NFC v epoxidové směsi vlákna mají dostatečnou přilnavost a směs je homogenní [27].

3.3.5 Komperace vlivů přidáním aditiv na vlastnosti epoxidové pryskyřice

Každá studie použila jinou přípravu, jiný epoxid, tvrdidlo a celulóзовá vlákna. Všechny články porovnávaly vymezená množství vláken s referenční matricí, která nedosahovala tak vysokých hodnot dynamického modulu jako plněný epoxid. Vzhledem ke všem těmto okolnostem, nejvyšší hodnoty dynamického modulu vykázaly epoxidy s plněním 0,5 a 2 %, viz tabulka č. 2.

Tabulka 2: Shrnutí všech naměřených pevností, 30°C

| | | 0 % vláken | 0,5 % vláken | 1 % vláken | 2 % vláken | 5 % vláken |
|--------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Autor | Typ vlákna | storage modul při 30°C [GPa] | storage modul při 30°C [GPa] | storage modul při 30°C [GPa] | storage modul při 30°C [GPa] | storage modul při 30°C [GPa] |
| Omrani | NFC/DDM | 4,5 | 5,1 | X | 5,6 | 4,1 |
| | NFC/Dien | 2,9 | 4,6 | X | 3,9 | 3,6 |
| Lu | MFC | 2,59 | X | X | X | 3,12 |
| Gabr | MFC | 5,3 | 4,2 | 5,8 | 4,9 | X |



Obrázek 14: Srovnání výsledků z rešeršních prací

4. CÍL

Z důvodu křehkého chování epoxidového lepidla se hledají jeho optimální modifikace pro zlepšení vlastností. Pro tyto účely budou lepidla modifikována celulózovými vlákny, čímž by se měla zvýšit smyková pevnost, pevnost v tahu. Vzhledem k nepolárnímu charakteru epoxidové pryskyřice a k hydrofilnímu charakteru celulózových vláken, který potlačuje homogenní dispergaci vláken v nepolárních polymerech, je nutné vlákna předupravit tak, aby se jejich charakter změnil na hydrofobní a lépe se spojil s epoxidovou matricí. Předúprava byla zvolena silanová.

Pro vhodnou dispergaci vláken v epoxidové matrici bude použit homogenizátor s obsahem MFC vláken 1 % a se silany v množství 0,6 % a 2,4 %, Následně se připraví referenční vzorky. Dalším způsobem přípravy modifikované epoxidové směsi se použije ultrazvukový homogenizátor s vybraným optimálním silanem a s různým množstvím NFC vláken. Plnění NFC se předpokládá 0; 0,5; 1; 2 a 5 % phr. Bude se porovnávat pevnost v tahu, modul pružnosti a poměrné prodloužení. Dále se s použitím NFC celulózy provede zkouška na smykovou pevnost dřevěných slepenců, které budou vystaveny hygrotermální zátěži. Poté se ověří, zda-li tato modifikace vláken do epoxidové pryskyřice zlepší soudržnost dřeva při vlhkostní zátěži. Epoxidy tuto schopnost nemají a díky svému křehkému chování nejsou schopny pojmout napětí vyvolané objemovými změnami dřevěného adherendu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5. Metodika práce

5.1 Epoxid a tvrdidlo

Pro všechny vzorky, na kterých se provádějí zkoušky pevnosti, se použije dvousložkový epoxidový systém. Složka A je epoxidová pryskyřice CHS-EPOXY 531 a složka B je odpovídající tvrdidlo TELALIT 0492.

Tabulka 3: Vlastnosti CHS-EPOXY 531 [15]

| | | |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Epoxidový index | 5,5 - 5,7 | eg/kg |
| Epoxidový hmot. ekvivalent | 175 - 182 | g/mol |
| Viskozita při 25 °C | 1,5-2,3 | Pa.s |
| Barva | max 100 | j. Hazena |
| Volný epichlorhydrin | max 10 | ppm |

Tabulka 4: Vlastnosti TELALIT 0492[16]

| | | |
|-------------------|-----------|---------|
| Aminové číslo | 550 - 600 | mgKOH/g |
| Barva | max 3 | Gardner |
| Viskozita (23 °C) | 15 - 30 | mPa.s |

Mezi výhody epoxidů patří vynikající adheze a výborné chemické a mechanické vlastnosti. CHS-EPOXY 531 je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice na bázi Bisfenolu A, modifikovaná reaktivním rozpouštědlem [15]. Poměr CHS-EPOXIDU 531 a tvrdidla TELALIT 0492 je 100 : 27. Po vytvrzení se od výrobce doporučuje dotvrzení při zvýšené teplotě k dosažení maximálních finálních vlastností (*post-curing*), konkrétně po dobu 72 hod expozice teplotě 85°C. Dotvrzení umožní dosažení maximálních mechanických a chemických vlastností [16].

5.2 Silany

Zlepšují povrchové chemické modifikace na MFC. Účelem této povrchové úpravy je zlepšit disperzi celulózy v nepolárním polymeru matrice a zvyšovat mezifázové lepení [12].

Efektivnost silanové úpravy je vyšší pro alkalickou úpravu vláken než

pro neupravená vlákna. Vlákná jsou předupravena s NaOH asi půl hodiny před spojením se silanem. Poté se vlákna několikrát promyjí v destilované vodě a nakonec se vysuší. Silanová spojovací činidla mohou snižovat číslo celulóзовé hydroxilové skupiny v rozhraní vláknové matrice v přítomnosti vlhkosti, hydrolyzovatelná alkoxy skupina vede k tvorbě silanolů. Silanol pak reaguje s hydroxylovými skupinami vláken, tvoří stabilní kovalentní vazby a buněčné stěny, které jsou chemicky vázány na povrchu vláken. Proto uhlovodíkové řetězce vzniklé použitím silanu omezují bobtnání vlákna, zesítnění, protože jsou zde kovalentní vazby mezi maticí a vlákny.

Silany jsou efektivním řešením pro zlepšení vlastností. Alkoxy silany jsou schopné tvořit vazby s hydroxylovými skupinami. Příprava vláken s toluenem, disocyanátem a triethoxyvinylem silanem může zlepšit jejich vlastnosti. Silany se po hydrolyze podrobí kondenzaci, vytvoří fáze vazeb a mohou tvořit struktury polysiloxanové reakce s hydroxylovou skupinou vláken[17,18].

5.2.1 Silquest A-187

Je epoxy funkční silan, který je vhodný pro použití u uretanových, epoxidových a akrylátových tmelů, nátěrů, tmelů a lepidel [19].

5.2.2 Silquest A 1170

Je sekundární aminofunkční bis-silan, jehož chemický název je 1-Propanamine, 3-(trimethoxysilyl) –N- [3-(trimethoxysilyl) propyl]. Tyto kategorie silanů jsou obecně užitečné pro použitelnost v široké škále aplikací: na podporu adheze nátěrů, lepidel a tmelů, organických polymerů a na skla, kovy, dřeva nebo lité plastové podklady. Typicky mohou fungovat jako spojovací činidla na částice minerálního plniva v kompozitech, pro zlepšení mechanických vlastností, jako je pevnost v tahu a ohybu. Tato zlepšení jsou udržována i v přítomnosti agresivních prostředí, například při vysokých teplotách a vysoké vlhkosti [20].

5.2.3 Silquest Y-11699

Silquest Y-11699 je sekundární aminofunkční bis-silan. Tyto silany jsou užitečné pro jejich širokou škálu aplikací: podpora adheze nátěrů, lepidel a tmelů na organické polymery a skla, kovy, dřeva nebo lité plastové substráty.

Mohou fungovat jako spojovací činidla na částice minerálního plniva v kompozitech, stejně tak jako na slévárenské formy. A pro zlepšení mechanických vlastností jako je

pevnost v tahu a ohybu.

Tyto zlepšené vlastnosti jsou udržovány v přítomnosti agresivních prostředí, jako jsou vysoké teploty a vysoké vlhkosti [21].

5.2.4 Coatosil MP 200

Coatosil MP200 je epoxy funkční silan oligomerů, který může být pro použití považován jako promotér adheze anebo pojiva polysulfidů, polyuretanů anebo pro epoxidové a akrylátové tmely. Produkt je polyfunkční konstrukce opatřený gama-glycidoxy skupiny, což z něho dělá vynikající materiál, který snižuje emise methanolu při hydrolýze, v porovnání s epoxidovými monomerními silany. Obvykle pomáhá k přilnavosti a zesíťování vodou ředitelných nátěrů na bázi rozpouštědel, stejně tak k rozptýlu kovových pigmentů ve vodních systémech [22].

5.2.5 Silquest A – 1100

Je univerzální aminofunkční vazebné činidlo, použitelné v řadě aplikací, poskytující vynikající vazby mezi anorganickými podklady a organickými polymery. Chemický název je aminopropyltriethoxysilan [23].

5.3 Forma

Forma je určena pro vzorky na pevnost v tahu. Jedná se o ocelovou formu opatřenou na povrchu teflonem.



Obrázek 15: Ocelová forma s teflonovým povrchem



Obrázek 16: Forma s vylitou směsí

5.4 Dřevěné BK náklížky

Dle intencí normy ČSN EN 302-1 byly vybrány pro smykovou pevnost lepeného spoje bukové náklížky tl. 5 mm. Zkušební vzorky byly připraveny slepením dvou vrstev náklížků o rozměrech 150x130 mm.

5.5 Celulóza

NFC

Aby došlo k rozvláknění MFC celulózy na NFC celulózu, tak se zředí MFC celulóza s etanolem při určitém obsahu vlákna. Dále se do směsi etanolu s MFC přidá silan v množství 2,4 % z množství MFC a etanolu. Vystaví se působení ultrazvuku při 50 Hz v 10 cyklech po dobu 2 minut, mezi cykly je 1 min prodleva pro snížení teploty sondy. Po tomto rozvláknění vzniká z MFC celulózy NFC celulóza.



Obrázek 17: Sestava ultrazvuku



Obrázek 18: Určité množství celulózy



Obrázek 19: *Celulóza se silanem a etanolem*



Obrázek 20: *Ultrazvuk se směsí celulózy*

Dále se směs přidá do nahřáté epoxidové pryskyřice o teplotě cca 55 °C, která se poté míchá ultrazvukem při 50 Hz rovněž v 10 cyklech po 1 min dispergace, mezi cykly je 1 min prodleva pro snížení teploty sondy. Následně se směs uloží po dobu 2 hodin do vakuové sušárny na 50 °C, kde dochází k odstranění těkavého etanolu z epoxidové směsi. Po dvou hodinách se do směsi přidá určité množství tvrdidla a následně se vylije směs do formy.



Obrázek 21: *Celulózová směs nalitá do epoxidu*



Obrázek 22: *Směs po celkovém cyklu*



Obrázek 23: Nastavení a celková energie po 10 cyklech



Obrázek 24: Vakuová sušárna



Obrázek 25: Pohled do vakuové sušárny



Obrázek 26: Teflonová forma s nalitou směsí

Množství epoxidového lepidla na dřevěné BK náklížky se uvažovalo 300 g/m^2 . Lepidlo se na náklížky nanášelo na obě strany, poté se vzorky uložily do lisovací sestavy (přes šroubové spoje zatížení cca $0,8 \text{ MPa}$), kde rovněž došlo k vytvrzení slepenců po dobu 24 hodin.



Obrázek 27: Epoxidové lepidlo na dřevěných dýhách



Obrázek 29: Uložení dřevěných vzorků do sestavy



Obrázek 28: Složená sestava

MFC

Zvážené množství epoxidu se ohřeje přibližně na 55 °C, poté se naváží určité množství MFC celulózy a silanu v množství 0,6 %. Do kádinky s epoxidem nalijeme silan a poté nasypeme MFC celulózu. Homogenizér se nastaví na 12 000 otáček a míchá se po dobu alespoň 20 minut. Po celou dobu pohybujeme s kádinkou pod homogenizérem pro co nejlepší homogenizaci ve všech místech. Poté se přidá tvrdidlo v určitém množství a směs se nalije do formy. Směs se nechává 24 hodin ztuhnout. Následuje vystavení vzorků po dobu 72 hod teplotě 80 °C pro proces post-curingu.



Obrázek 30: Homogenizér při 12000 otáček



Obrázek 31: Směs během míchání

5.6 Dílčí receptury plněných epoxidových směsí s ohledem na typ silanu

Pro homogenizér jsem připravila vzorky do formy na pevnost v tahu, celkem tedy z každé směsi jsem připravila 6 vzorků. Podle rešerše se množství silanu stanovilo na 0,6 % z množství celulózy, jako alternativa k tomu se množství silanu stanovilo na 2,4 %, tedy čtyřnásobek původního množství silanu. Pro všechny směsi bylo uvažováno konstantní plnění 1 % phr celulóзовým vláknem.

Tabulka 5: Složení směsí pro určení typu silanu

| | Typ epoxidu | Typ tvrdidla | Typ silanu/množství | Celulóza/množství z epoxidu | Příprava |
|------|---------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|---------------|
| EP1 | CHS EPOXY 531 | Telalit 0492 | Y 11699/0,6 % | MFC/1 % | homogenizátor |
| EP2 | | | Y 11699/2,4 % | | |
| EP3 | | | A187/0,6 % | | |
| EP4 | | | A187/2,4 % | | |
| EP5 | | | A 1170/0,6 % | | |
| EP6 | | | A 1170/2,4 % | | |
| EP7 | | | A 1100/0,6 % | | |
| EP8 | | | A1100/2,4 % | | |
| EP9 | | | Coatosil MP 200/0,6 % | | |
| EP10 | | | Coatosil MP 200/2,4 % | | |
| EP11 | | | - | | |

5.7 Dílčí receptury plněných epoxidových směsí s ohledem na množství

NFC celulózy

Množství použitého epoxidu odpovídá množství na jednu formu na tah (celkem 6 vzorků) a 4 bukové náklížky pro 10 vzorků. Pro ultrazvukovou úpravu směsí byl použit silan Coatosil MP 200. Směsi byly plněny rozdílným podílem celulózového vlákna pro zjištění jejich vlivu na výsledné parametry modifikované epoxidové matrice.

Tabulka 6: Složení směsí pro určení množství celulózy

| | Typ epoxidu | Typ tvrdidla | Typ silanu/množství | Celulóza/množství z epoxidu | Příprava |
|------|---------------|--------------|-----------------------|-----------------------------|----------|
| EP12 | CHS EPOXY 531 | Telalit 0492 | Coatosil MP 200/2,4 % | NFC/0,5 % | UTZ |
| EP13 | | | | NFC/1 % | |
| EP14 | | | | NFC/2 % | |
| EP15 | | | | NFC/5 % | |
| EP16 | | | - | NFC 1 % | |
| EP17 | | | - | - | |

Při množství 2 % nastal problém shlukováním celulózových vláken po vyjmutí směsi z vakuové sušárny. Ale po rozmíchání se vlákna rozprostřela a další shlukování

nebylo znát. U množství 5 % NFC nastal problém již při rozvláknění vláken s etanolem a silanem, vlákna sedimentovala a došlo k jejich agregaci. Po nalití vláken do epoxidu a 10 cyklech míchání se směs promíchala a vlákna nevypadala, že by měla stejné vlastnosti jako při prvním zamíchání. Směs po 3 hod expozici ve vakuové sušárně zgelovatěla. Poté byla směs vylita do formy, kde shluky po vytvrzení nebyly tak znatelné, rovněž byla použita směs i pro slepení dřevěných náklížků.

6. Metodika zkoušek

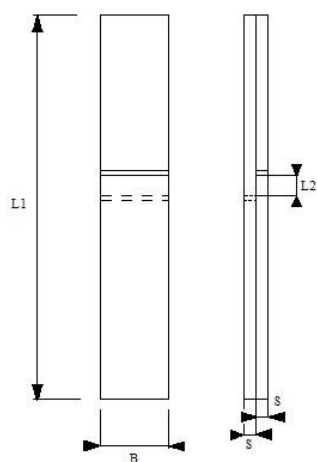
6.1 Stanovení podélné smykové pevnosti dřevěných slepenců

Stanovuje se podle normy ČSN EN 302-1 Lepidla pro nosné dřevěné konstrukce – Metody zkoušení – Část 1: Stanovení podélné smykové pevnosti [28].

Podstata zkoušky: Smyková pevnost slepenců se stanoví vložení podélné tahové síly na jednoduchý přelátovaný spoj s tenkou vrstvou lepidla mezi dvěma pravoúhlými adherendy z bukového dřeva. Spoje jsou namáhány, dokud nedojde k porušení.

Příprava slepených panelů: Připraví se dvě desky ze silného nenapařeného, ohoblovaného, rovně rostlého bukového prkna s hustotou $(700 \pm 50) \text{ kg/m}^3$ při vlhkosti dřeva $(12 \pm 1) \%$. Pro zkoušky slepu s tenkou vrstvou lepidla (0,1 mm) se použijí dvě desky o tloušťce $(5,0 \pm 1) \text{ mm}$. Dvě desky o tloušťce 5 mm se působením lisovacího tlaku slepí na panel o tloušťce 10 mm.

Příprava zkušebních těles: Zkušební tělesa se mohou řezat nejdříve 3 dny po slepení. Z každého slepeného panelu se ve směru vláken vyřízne pět pruhů o šířce $b = 20 \text{ mm}$. Podélné okrajové části panelu o šířce 7,5 mm se ke zkoušení nepoužívají. Pruhy se upraví na zkušební tělesa o délce $l_1 = (150 \pm 5) \text{ mm}$, jak je znázorněno na obrázku 36. Ve slepené části panelu, příčně k vláknům dřeva, se vyříznou drážky s plochým dnem o šířce $\geq 2,5 \text{ mm}$, aby ve střední části vznikla smyková plocha o šířce $l_2 = (10,0 \pm 0,1) \text{ mm}$. Řezy musí oddělit vrstvy dřeva a vrstvu lepidla, nesmí však vrstvu lepidla přesahovat.



Obrázek 32: Přeplátované zkušební těleso s tenkou vrstvou lepidla [28]

Legenda:

$L_1 = (150 \pm 5)$ mm celková délka zkušební tělesa

$b = (20,0 \pm 0,1)$ mm šířka zkušební tělesa (šířka zkoušené plochy)

$L_2 = (10,0 \pm 0,1)$ mm délka přelepu (délka zkoušené plochy)

$s = (5,0 \pm 0,1)$ mm tloušťka adherendu



Obrázek 33: Zařezávání drážek



Obrázek 34: Zaříznuté vzorky

Hygrotermální expozice před smykovou zkouškou v tahu: Po rozřezání vytvrzených slepených panelů na zkušební tělesa a po ukončení doby kondicionování se zkušební tělesa exponují za podmínek uvedených v tabulce 14. Zkušební tělesa musí být uložena vodorovně s volným přístupem k vodě ze všech stran a musí být podepřena tak, aby na ně nepůsobilo žádné napětí. Podmínky expozice se zvolily A1, A4 a A5.

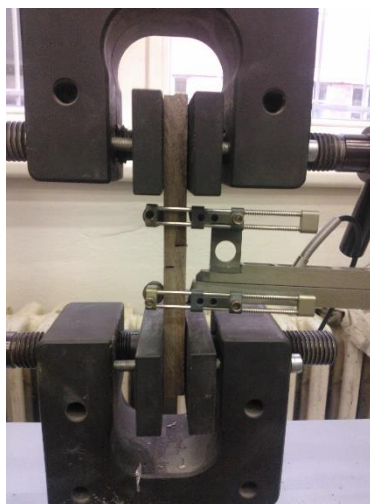
Tabulka 7: Typ a doba expozice před smykovou zkouškou

| Označení | Expozice |
|----------|---|
| A1 | 7 dní ve standartním prostředí [20/65] ^a |
| A4 | 6 h ponoření ve vařící vodě 2 h ponoření ve vodě při $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ Zkouší se v mokrému stavu |
| A5 | 6 h ponoření ve vařící vodě 2 h ponoření ve vodě při $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ Opětovné kondicionování ve standartním prostředí [20/65] ^a do dosažení původní hmotnosti ^b Zkouší se v suchém stavu |

^a Standartní prostředí [20/65] je definováno teplotou $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkostí vzduchu $(65 \pm 5) \%$.

^b Tolerance hmotnosti v rozsahu $+2 \%$ a -1% .

Standartní prostředí jsem vytvořila smícháním dusičnanu amonného NH_4NO_3 s vodou, na 100 ml vody je 63,9 g dusičnanu amonného.



Obrázek 35: Vzorky ponořené 6 hodin ve vařící vodě (A4 a A5)

Obrázek 36: Vzorek při zkoušení

Tabulka 8: Hmotnosti vzorků pro expozici A5

| % CELULÓZY | ČÍSLO VZORKU | m ₀ [g] | m ₁ [g] | % CELULÓZY | ČÍSLO VZORKU | m ₀ [g] | m ₁ [g] |
|---------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| REF | 1 | 22,66 | 22,49 | 2% | 1 | 22,24 | 22,68 |
| | 2 | 23,23 | 23,42 | | 2 | 22,80 | 23,03 |
| | 3 | 22,37 | 22,77 | | 3 | 24,31 | 24,07 |
| | 4 | 22,08 | 22,39 | | 4 | 23,49 | 23,72 |
| 0,50% | 1 | 23,89 | 23,89 | 5% | 1 | 22,23 | 22,67 |
| | 2 | 23,55 | 23,36 | | 2 | 22,75 | 22,52 |
| | 3 | 23,97 | 24,40 | | 3 | 22,09 | 22,53 |
| | 4 | 23,78 | 24,11 | | 4 | 22,52 | 22,63 |
| 1% | 1 | 24,02 | 24,50 | | | | |
| | 2 | 23,08 | 23,47 | | | | |
| | 3 | 23,49 | 23,54 | | | | |
| | 4 | 23,46 | 23,91 | | | | |

Postup zkoušky: Zkušební těleso se upevní symetricky do čelistí zkušebního zařízení tak, aby vzdálenost mezi čelistmi byla v rozmezí od 50 mm do 90 mm. Zkušební těleso se pevně uchytí tak, aby jeho podélná osa byla paralelní se směrem zatěžování. Působí se tahovou silou, dokud se těleso neporuší. Zaznamená se zatížení při porušení. Pro každé zkušební těleso se vizuálně odhadne a zaznamená procentuální podíl porušení dřeva, s přesností na nejbližších 10 %.

Vyjádření výsledků: Smyková pevnost každého zkušebního tělesa se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$\text{Smyková pevnost} = \frac{\text{Zatížení při porušení}}{200} \cdot \frac{[N]}{[mm^2]} \quad (4)$$

Smyková pevnost se zaokrouhlí na 0,1 N/mm².



Obrázek 37: Splený vzorek se 2 % NFC (A5) před zkouškou

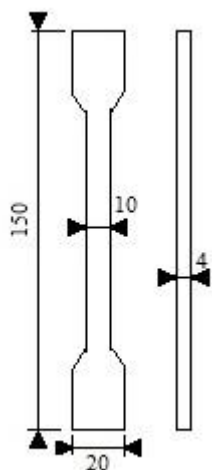


Obrázek 38: Vzorky se 2 % NFC (zprava A1, A4, A5) po zkoušce

6.2 Stanovení tahových vlastností epoxidu

Stanovuje se podle normy ČSN EN ISO 527-1 Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy [30].

Pevnost v tahu: změří se tloušťka a délka vzorků a délka. Vzorek se upne do čelistí a na střední část se nasadí průtahoměr, který měří prodloužení při porušení. Poté začne zkouška rychlostí 1 mm/min. Síla, při které se vzorek poruší se zaznamená a vypočte se pevnost v tahu [MPa].



Obrázek 39: Tvar zkušební vzorku



Obrázek 40: Uchopení vzorků v upínacích čelistích a porušení ve středu vzorku

Modul pružnosti: Z hodnot naměřených při zatížení se určí napětí při poměrném prodloužení 0,05 % a 0,25 %. Výpočet modulu pružnosti se provádí podle vzorce:

$$E_T = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \text{ [MPa]} \quad (5)$$

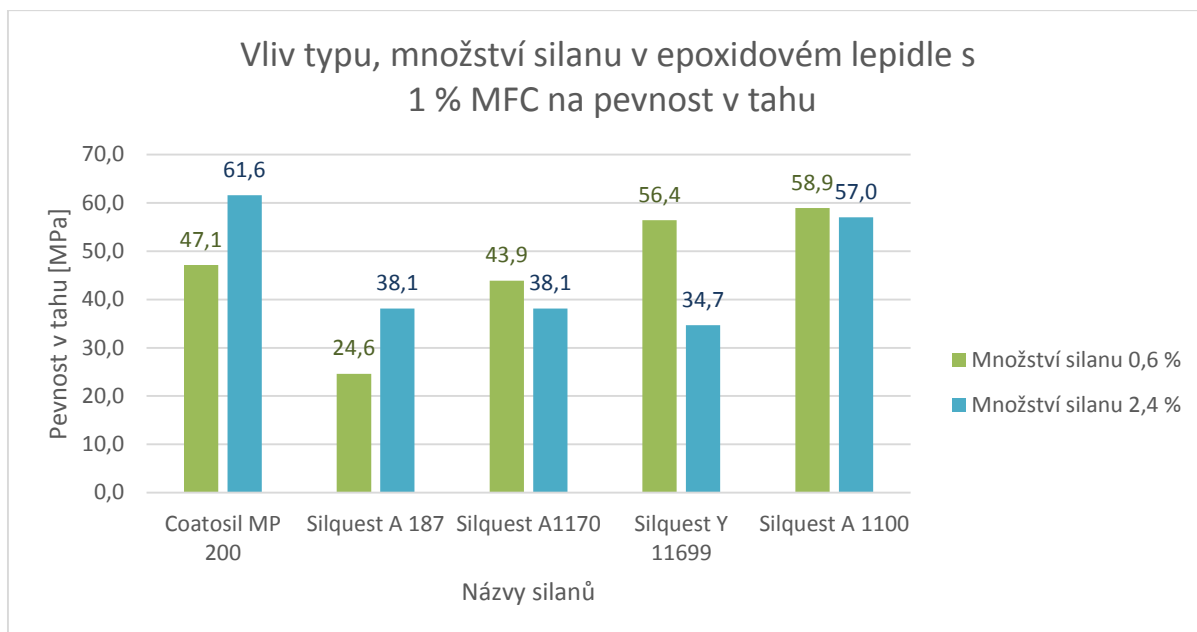
6.3 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Je určen k pozorování povrchů vzorků. Jeho výsledný obraz je tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů. Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostroty, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií ze SEM nalézt jistý trojrozměrný aspekt [31].

7. Výsledky zkoušek

7.1 Vliv typu a množství silanu na vlastnosti MFC epoxidové směsi

Pro ověření, jaký typ modifikovaného epoxidového lepidla pro aplikaci na dřevěné slepence použít, a s ohledem na požadavek řádné dispergace celulóзовých vláken v matrici, bylo přistoupeno k dílčímu experimentu, jaký druh a množství silanu je pro tyto účely optimální. Proto se připravily vzorky modifikovaných epoxidových směsí pomocí mechanického homogenizátoru s konstantním množstvím plnění 1 % MFC vláken za podílu 0,6 % a 2,4 % silanu. Tyto směsi byly podrobeny tahové zkoušce pevnosti, a tyto výsledky jsou uvedeny na následujícím Obrázku 41.



Obrázek 41: Vliv typu a množství silanu v epoxid. lepidle s 1 % MFC na pevnost v tahu

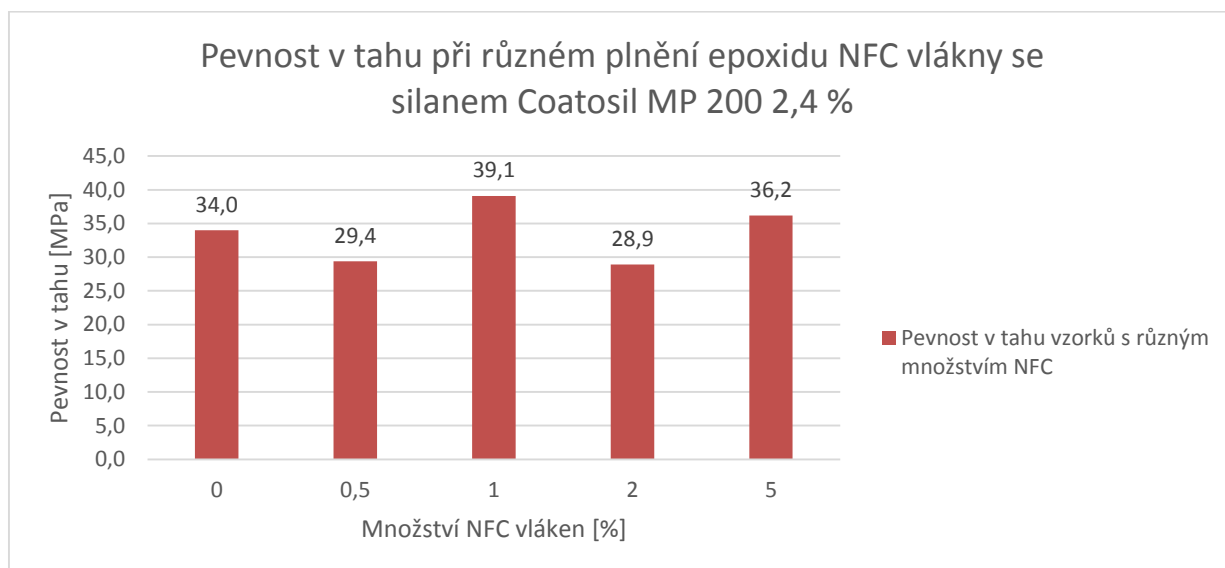
Kompletní výsledky jsou uvedeny v příloze č. 2 a 3. Pro množství **silanu 0,6 %** byla nejvyšší pevnost v tahu 58,9 MPa pro Silquest A 1100 (aminofunkční silan), obecně epoxyfunkční skupiny dosáhly nejnižších pevností. Pro množství **silanu 2,4 %** měl nejvyšší pevnost v tahu 61,6 MPa Coatosil MP 200 (epoxyfunkční), a rovněž Silquest A 1100 (aminofunkční silan) s pevností 57,0 MPa. Je nutné zmínit, že byly dosaženy vysoké pevnosti i přes skutečnost, že technologií přípravy směsi homogenizérem byly ve vytvrzených vzorcích velké množství bublin. Předpoklad, že s vyšším množstvím silanu vzroste pevnost, byl potvrzen shodně u **epoxyfunkčních silanech**, (Coatosil MP 200 a Silquest A 187), naopak vliv u **aminofunkčních silanů nebyl vliv potvrzen**. U těchto aminofunkčních silanů Silquest A 1170 a Silquest A 1100 klesla pevnost minimálně, u Silquestu Y 11699 bylo patrné toto snížení pevnosti významně až o 39 %. S ohledem na skutečnost, že Coatosil MP 200 splňoval předpoklad toho, že s větším množstvím se zvyšuje pevnost v tahu, a vykázal nejvyšší pevnost v tahu, byl použit pro další experimentální práce.

7.2 Vliv různého množství NFC vláken v epoxidu

Z předchozího experimentu byl zvolen epoxyfunkční silan Coatosil MP 200 v množství 2,4% hmotnosti celulózy jako vhodná úprava celulóзовých vláken. Množství vláken bylo stanoveno v množství 0,5; 1; 2 a 5 % phr. Jak příprava směsi, tak i předúprava vláken probíhala na ultrazvukovém homogenizátoru.

Vliv množství NFC v epoxidu na tahovou pevnost

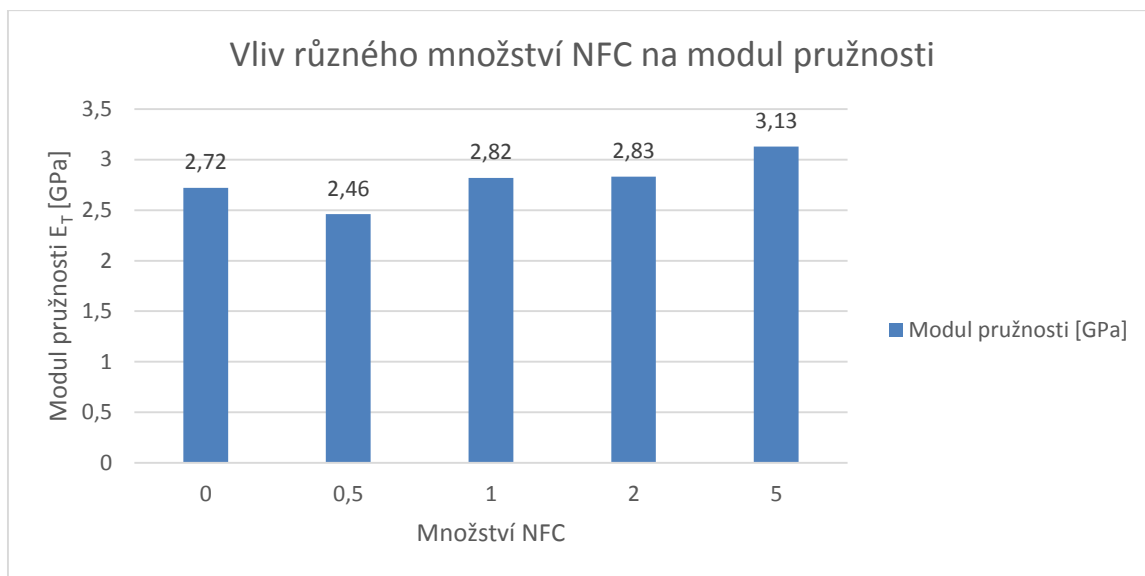
Hodnoty dosažených pevností jsou patrné na obr. č. 46. Nejvyšší pevnost v tahu byla dosažena při plnění epoxidu 1 % NFC, resp. 5 % NFC. V případě ostatních směsí s plněním 0,5 a 2,0 % NFC klesla tahová pevnost v porovnání s referenčním vzorkem. Kompletní výsledky jsou uvedeny v příloze 1 a 4.



Obrázek 42: Pevnost v tahu při různém plnění epoxidu NFC vlákny

Vliv množství NFC v epoxidu na modul pružnosti

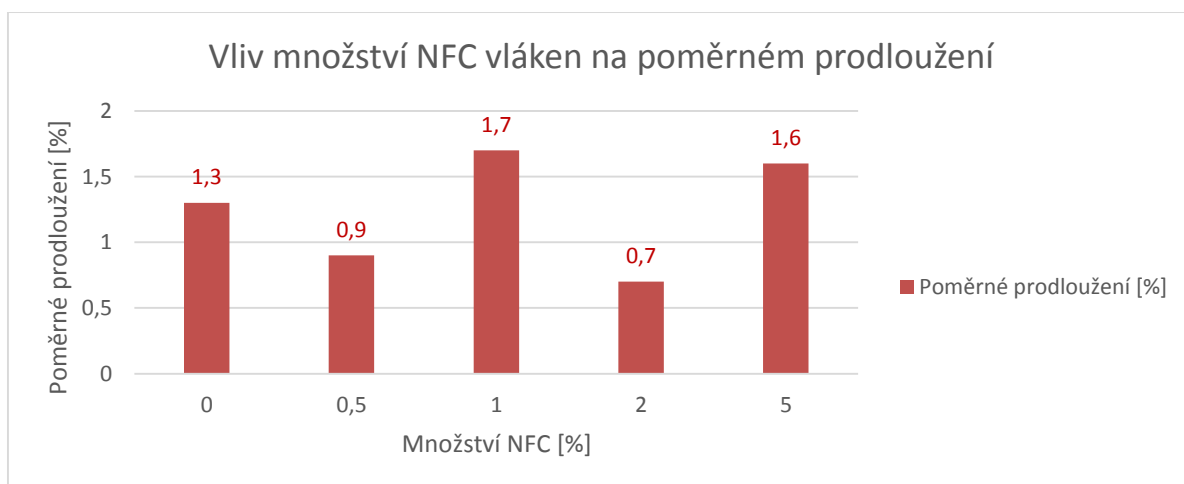
Na vzorcích s různým množstvím plnění NFC vlákny se zjišťoval modul pružnosti. Modul pružnosti se zvyšoval s vyšším množstvím NFC vláken. Modul pružnosti dosahoval nejvyšších hodnot při nejvyšším plnění 5 % NFC, a to hodnotou 3,13 GPa, což je nárůst modulu cca o 15%. Naopak u nižších množství plnění (0,5 % NFC, 1 % NFC) byly dosaženy stejné, příp. nižší hodnoty. V případě plnění 0,5 % NFC se jednalo o pokles oproti referenčnímu epoxidu o 9,5 % (příloha 5). Obecně tedy byl potvrzen předpoklad, že vysoká hodnota modulu pružnosti celulózoového vlákna hraje důležitou roli, neboť se zvyšujícím se podílem NFC se zvyšuje i tuhost takto plněné matrice.



Obrázek 43: *Vliv různého množství NFC na modul pružnosti*

Vliv množství NFC vláken v epoxidu na poměrné prodloužení

Poměrné prodloužení bylo určeno kvůli potvrzení předpokladu, zda-li bude korelovat s pevností v tahu.



Obrázek 44: *Vliv množství vláken na poměrné prodloužení*

Hodnoty poměrného prodloužení korespondují s hodnotami pevností v tahu. Největších poměrných prodloužení bylo dosaženo při množství 1 % NFC, konkrétně 1,7 %; a při 5% NFC plnění, konkrétně 1,6 %. Je nutné zmínit, že byly dosaženy významné rozptyly těchto hodnot. Kompletní výsledky jsou uvedeny v příloze 6.

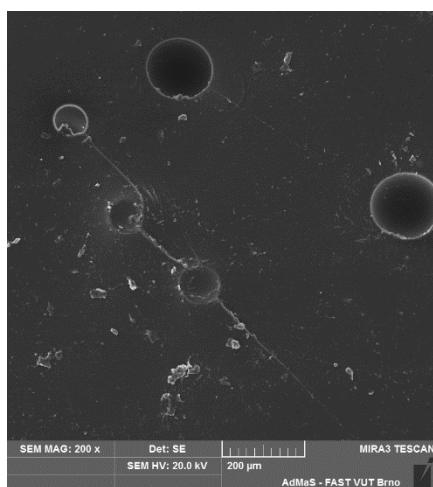
7.3 Analýza lomové plochy skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)

SEM analýza byla provedena na vzorcích:

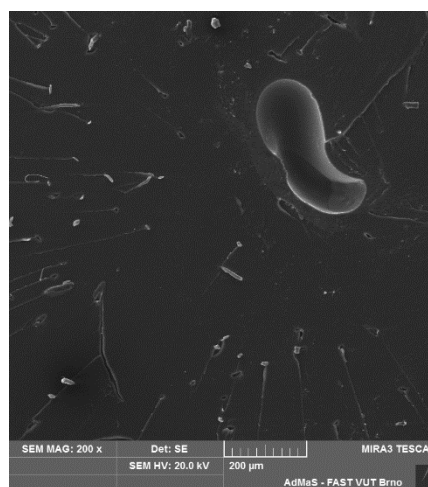
- Pro směsi s 1% plnění vlákniny, s různou technologií zpracování (homogenizátor, UTS kavitátor),
- S různým plněním NFC celulózy 0,5; 1; 2 a 5 % NFC se silanem Coatosil MP 200 pro ověření disperze vláken v matrici,
- referenčního epoxidu.

S ohledem na komparaci technologie mísení (homogenizátor, UTS kavitátor) byl na již **vizuálně patrný rozdíl** v přítomnosti četných vzduchových pórů ve vzorcích připravených ručním homogenizátorem. Toto bylo potvrzeno i na snímcích lomové plochy provedené SEM, a to jak u referenčního vzorku (obr. 45), tak i u směsi s 1% MFC v epoxidu (obr. 46). Na snímcích lomové plochy směsí připravených UTS homogenizátorem nebyla patrná přítomnost vzduchových pórů. Přesto pro vzorky MFC 1 % a NFC 1% bylo zjištěno, že vzorky zhotovené za pomoci ručního homogenizéru vykazují při zv. 200x jemnější strukturu lomu než vzorky připravené UTS homogenizátorem (FOTO č. 46, 49). Toto bylo potvrzeno i vyššími hodnotami tahové pevnosti pro vzorky zhotovené za pomoci ručního homogenizéru i přes skutečnost, že vykazovaly četné vzduchové póry.

Rozdíl množství vláken ve směsích je patrný na snímcích 46-54, kde je patrné rozdílné plnění matrice vlákniny. Dispergace vláken v případě ručního i UTS homogenizátoru **nevykazují jakékoliv známky shluků vláken, dispergace je řádná.**

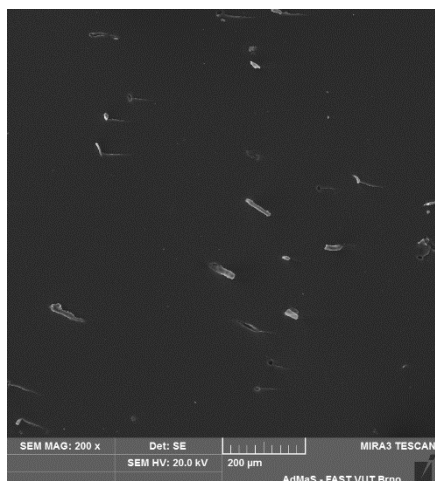


Obrázek 45: Referenční epoxid (200x)



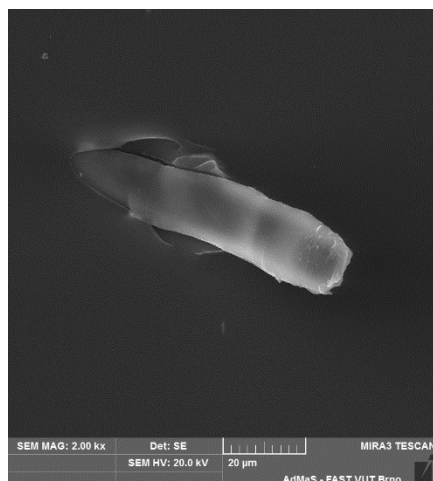
Obrázek 46: Epoxid s MFC 1 %, bubliny,

s bublinami a prasklinami

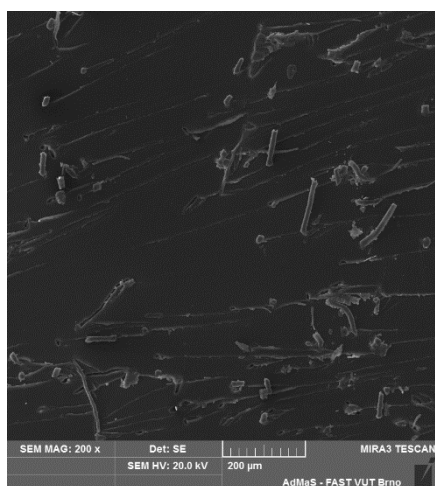


Obrázek 47: Dispergace vláken 0,5 %
NFC (200x)

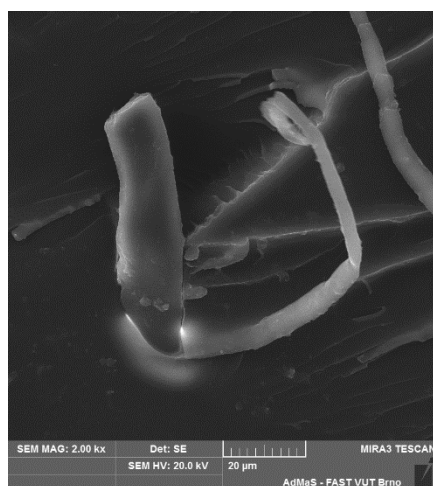
dispergace MFC a praskliny (200x)



Obrázek 48: Vláknو vyčnívající z matrice
0,5 % NFC (2000x)

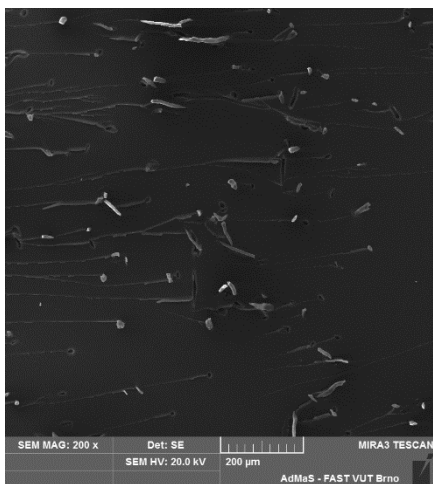


Obrázek 49: Dispergace vláken
v epoxidové matrici 1 % NFC (200x)

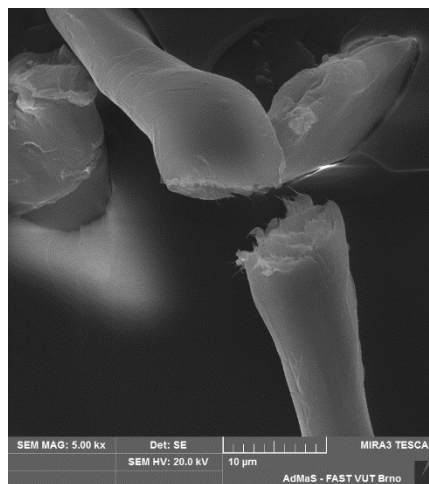


Obrázek 50: Vláknو v matrici s 1 % NFC
(2000x)

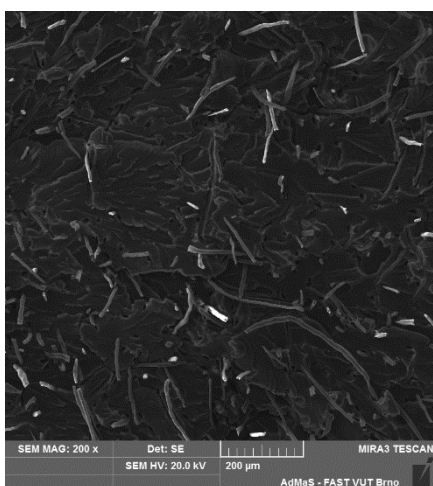
Délka vláken v NFC vzorcích byla okolo 180 µm s průměrem 10 µm a u MFC vzorků s délkou 300 µm. Obr. 52 je zaostřen na přetržené vlákno v 2 % NFC směsi.



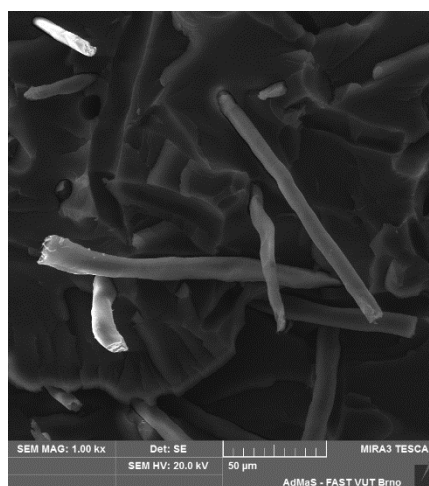
Obrázek 51: Dispergace vláken v matrici se
2 % NFC (200x)



Obrázek 52: Přetržené vlákno v matrici se
2 % NFC (5000x)



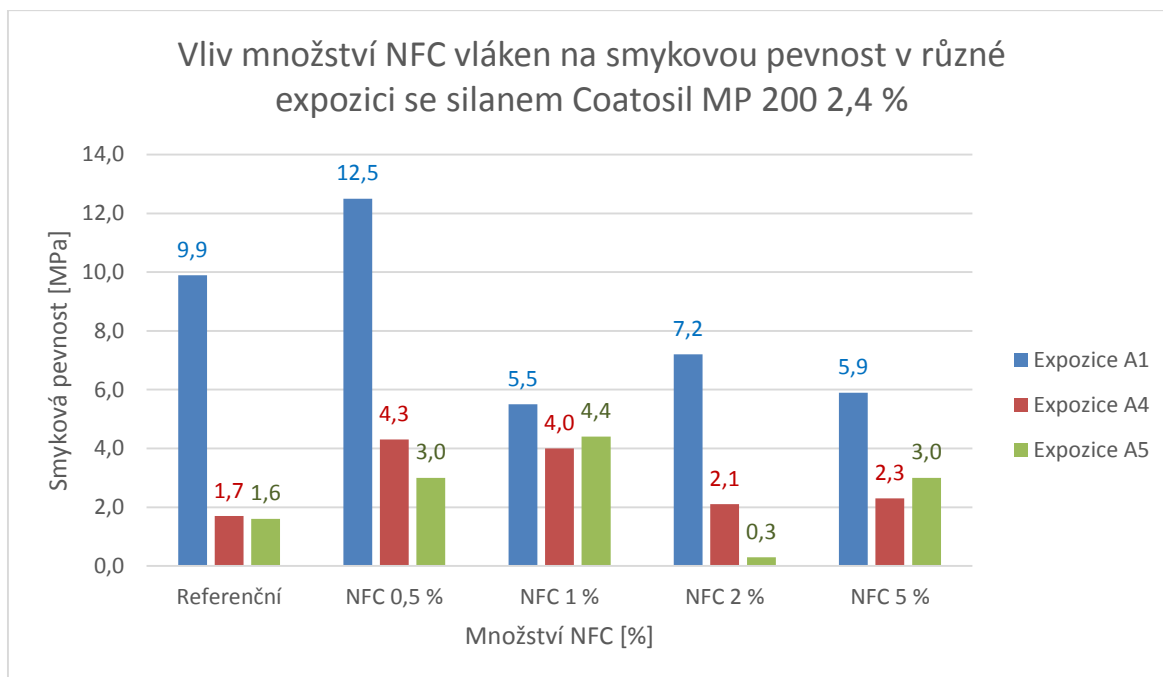
Obrázek 53: Dispergace vláken v matrici
při 5 % plnění NFC (200x)



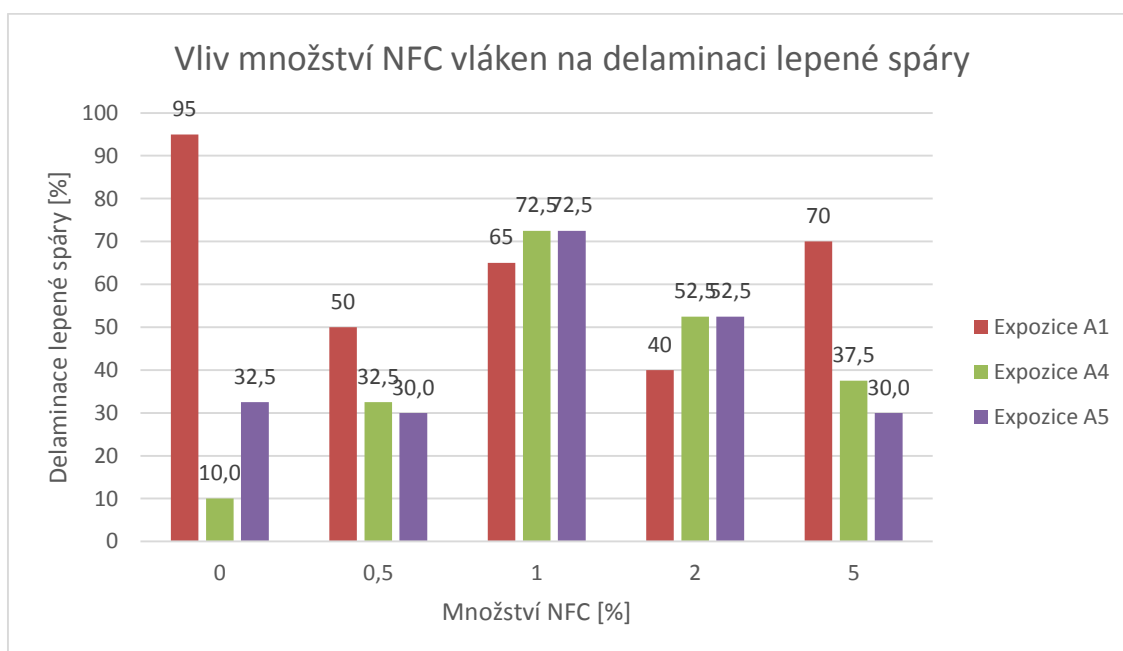
Obrázek 54: Rozložení vláken v matrici při
plnění 5 % (1000x)

7.4 Vliv modifikovaného epoxidového lepidla NFC vlákný na smykovou pevnost slepenců

Slepené dřevěné vzorky modifikovaným lepidlem byly exponovány v různém hygrotermálním prostředí, jednalo se konkrétně o expozice A1, A4 a A5 dle EN 302-1. Výsledky smykových pevností dřevěných slepenců při různém plnění lepidla NFC vlákný jsou uvedeny na následujících obrázcích.



Obrázek 55: Vliv množství NFC vláken na smykovou pevnost v různé expozici



Obrázek 56: Vliv množství NFC vláken na delaminaci lepené spáry

Nejvyšší dosažená smyková pevnost v expozici A1 (referenční prostředí) byla dosažena při plnění 0,5 % NFC, tomu odpovídala hodnota kohezního poškození dřevěného adherendu 50 %. Dále při tomto plnění se smykovou pevností koreluje i klesání této charakteristiky. Referenční vzorky, které měly smykovou pevnost 9,9 MPa v expozici A1, dosahovaly nejvyšší hodnoty kohezního poškození smykové plochy, a to až 95 %. Po vystavení prostředí A4 a A5 u těchto směsí významně klesly jak pevnosti na 1,7 a 1,6 MPa, tak i

hodnota kohezního porušení adherendu. Při plnění epoxidu množstvím 1 % NFC vykazovala smyková pevnost ve všech třech expozicích téměř stejné hodnoty, a byly dosaženy v expozicích A4 a A5 **nejvyšší hodnoty kohezního poškození, konkrétně cca 72,0%, což značí stabilní lepený spoj.** Ve všech případech bylo potvrzeno, že aplikace NFC vláken do lepidla zvýšila trvanlivost lepeného spoje vyjádřeného hodnotou kohezního poškození adherendu v expozicích A4 a A5. Veškeré hodnoty jsou uvedeny v příloze č. 7, 8, 9.

8. ZÁVĚR

V diplomové práci jsem se zabývala plněním epoxidu celulózovými vlákny a jejich úpravou pro toto použití. Cílem bylo modifikovat lepidlo tak, aby bylo schopné **přenést napětí v lepené spáře při objemových změnách dřeva vlivem vlhkostního namáhání**. Z tohoto důvodu byla provedena podrobná rešerše článků zabývajících se vyztužováním epoxidových pryskyřic kaučukem a termoplasty, a dále 4 studie zabývající se vyztužováním epoxidu celulózovými vlákny, jak MFC (mikrocelulóza), tak i NFC (nanocelulóza).

Pro vyztužení epoxidových pryskyřic byla použita silanová předúprava celulózových vláken. Posuzovalo se 5 typů silanů, které byly v množství 0,6% a 2,4 % připraveny v ručním homogenizátoru s 1% plnění MFC. Tyto směsi byly podrobeny zkoušce pevnosti v tahu, ze kterých vyšla nejlépe směs se silanem Coatosil MP 200 (61,6 MPa), přimíchaném v množství 2,4 %. Protože Coatosil MP 200 vykázal nejvyšší pevnost v tahu, byl použit pro další experimentální práce. Po zvolení vhodného silanu bylo určeno množství NFC vláken 0; 0,5; 1; 2 a 5 % phr v epoxidové matrici. Tato příprava se prováděla pomocí ultrazvukového homogenizátoru, který měl zabránit tvorbě vzduchových pórů ve směsi a zároveň měl lépe dispergovat vlákna v epoxidové pryskyřici. Bylo připraveno celkem 5 záměsí, ze kterých se vyrobily vzorky pro zkoušku pevnosti v tahu, a dále 10 slepených vzorků bukových náklížků na zkoušku smykové pevnosti a pro určení hodnoty kohezního poškození dřevěného adherendu v lepené spáře. Ze vzorků modifikovaných epoxidů byly potvrzen předpoklad toho, že s vyšším množstvím NFC vláken se zvyšoval modul pružnosti směsí, naopak s vyšším množstvím NFC klesala pevnost v tahu a zároveň i poměrné prodloužení. Nejvyšší pevnost v tahu zde dosáhly vzorky s 1 % NFC, která korelovala s nejvyšším poměrným prodloužením i vysokým modulem pružnosti, nejvyšších hodnot modulu pružnosti bylo zjištěno při 5% NFC epoxidové matrice.

Modifikované lepidlo bylo použito i pro hodnocení trvanlivosti dřevěných slepenců. Tyto lepené vzorky byly podrobeny smykovému namáhání v expozicích vykazujících rozdílné hygrotermální namáhání. Z naměřených výsledků smykové pevnosti lze vyvodit, že nejlepší vlastnosti vykazuje vzorek s **1 % NFC**, jehož smyková pevnost je při všech expozicích poměrně konstantní. Navíc při tomto procentu plnění bylo dosaženo nejvyšších procentuálních hodnot poškození smykové plochy ve dřevěném adherendu, což značí, že

takto modifikované lepidlo je schopné přenášet napětí v lepené spáře vyvolané objemovými změnami dřevěného adherendu.

Na závěr byla provedena SEM analýza, která prokázala řádnou disperzi vláken předupravených silanovým činidlem pro oba dva typy použitých homogenizátorů.

.

Seznam použitých zdrojů:

- [1] Chapter 8: Literature Review of Epoxy Toughening. In: *VirginiaTech: Digital Library and Archives* [online]. [cit.2015-01-04]. Dostupné z: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-32398-61326/unrestricted/8-9.pdf>
- [2] DROCHYTKA, Rostislav. *Plastické látky ve stavebnictví*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1998, 122 s. ISBN 80-214-1148-1.
- [3] Polymery a plasty v praxi MU. In: *MU, Fakulta přírodovědecká, obor chemie* [online]. 1-2014 [cit. 2015-01-05]. Dostupné z:http://is.muni.cz/el/1431/jaro2014/C3805/POLYMERY_A_PLASTY_V_PRAXI_MU_jaro_2014_C3805__1_17022014.ppt.
- [4] Epoxidové pryskyřice. *Spolchemie* [online]. [cit. 2015-01-05]. Dostupné z: <http://www.spolchemie.cz/produkty-spolchemie/epoxidove-pryskyrice>
- [5] WEICON: lepidla-tmely-spreje-nářadí s.r.o. WEICON-ŠAFAŘÍK S.R.O. *WEICON: Epoxidová lepidla.pdf* [online]. [cit. 2014-10-17]. Dostupné z: http://www.tmr-marak.cz/catalog_pdf/epox.lepidlacelek.pdf
- [6] HODGKIN, J.H., G.P. SIMON a R.J. VARLEY. *Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review*. [online]. 1998, s. 8 [cit. 2014-12-12]. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199801\)9:1%3C3::AID-PAT727%3E3.0.CO;2-I/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/(SICI)1099-1581(199801)9:1%3C3::AID-PAT727%3E3.0.CO;2-I/pdf)
- [7] LIDAŘÍK, Miloslav, Vilém ROTH, Anatol BRING a Jaromír KINCL. *Epoxydové pryskyřice*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1959, 268 s.
- [8] ČSN EN ISO 3001. *Plasty - Epoxidové sloučeniny - Stanovení epoxidového ekvivalentu*.
- [9] OMRANI, Abdollah, Leonardo C. SIMON a Abbas A. ROSTAMI. *Influences of cellulose nanofiber on the epoxy network formation*. [online]. 2008, s. 7 [cit. 2014-12-12]. Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0921509308000075>

- [10] KHALIL, H.P.S. Abdul, A.H. BHAT a A.F. Ireana YUSRA. *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*. [online]. 2011, s. 14 [cit. 2014-09-29]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0144861711007624>
- [11] *Chemická vlákna*. Fakulta textilní [online]. [cit. 2014-09-29]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/chemicka_vlakna.pdf
- [12] LU, Jue, Per ASKELAND a Lawrence T. DRZAL. *Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications*. [online]. s. 11 [cit. 2014-10-24]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386108000426>
- [13] *Lenzig: Tencel - Botanic fiber* [online]. [cit. 2014-12-12]. Dostupné z: <http://www.lenzing.com/en/fibers/tencel/botanic-fiber.html>
- [14] MANUFACTURING OF CELLULOSE FIBERS. In: *Weyerhaeuser* [online]. [cit. 2014-12-12]. Dostupné z: <http://www.weyerhaeuser.com/Businesses/CelluloseFibers/Manufacturing>
- [15] SPOLCHEMIE. *CHS-EPOXY 531*. 11/2011. Dostupné z: <http://www.spolchemie.cz/eDoc/apl/61110ED6-184C-4DB1-AD0F-AC1E39E1F668.pdf>
- [16] SPOLCHEMIE. *TELALIT 0492*. 18. 12. 2012. Dostupné z: <http://www.spolchemie.cz/eDoc/dts/9C6E7724-BD8A-489B-AB29-0C5D2C7093DD.pdf>
- [17] KALIA, Susheel, B.S. KAITH a Inderjeet KAUR. *Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites - A Review*. *Online library* [online]. 2009, s. 14 [cit. 2015-01-06]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pen.21328/pdf>
- [18] BEL-HASSEN, Ramzi, Sami BOUFI, Marie-Christine BROCHIER SALON, Makki ABDELMOULEH a Mohamed NACEUR BALGACEM. *Adsorption of Silan onto Cellulose Fibers. II. The Effect of pH on Silane Hydrolysis, Condensation, and Adsorption Behavior*. *Online Library* [online]. 2007, s. 11 [cit. 2015-01-06]. Dostupné z: http://www.researchgate.net/publication/229912051_Adsorption_of_silane_onto_cellulose

_fibers._II._The_effect_of_pH_on_silane_hydrolysis_condensation_and_adsorption_behavior

[19] Silquest A 187. In: *Momentive* [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z:<http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=10052>

[20] Silquest A 1170. In: *Momentive* [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z:<http://www.momentive.com/Products/ShowTechnicalDataSheet.aspx?id=10163>

[21] Silquest Y 1699. In: *Momentive* [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z:<http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=10207>

[22] Coatosil MP 200. In: *Momentive* [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z:<http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=10035>

[23] Silquest A 1100. In: *Momentive* [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z:<http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=10044>

[24] Ing. Jan Vaněrek, Ph.D., *Kovové a dřevěné materiály*. Brno, 2006. Dostupné z:<http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BO07-Kovove%20mosty/Kovove%20a%20drevene%20materialy.pdf>

[25] NOVOTNÝ, Vladimír. *Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2. ročník SPŠ papírenských*: studijní obor 28-526 - výroba celulózy a papíru. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1974, 103 s.

[26] GABR, Mohamed H., Mostafa Abd ELRAHMAN, Kazuya OKUBO a Toru FUJII. *Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy*. *Sciencedirect.com* [online]. 2009, s. 8 [cit. 2015-01-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0263822309005224>

[27] AL-TURAIIF, Hamad A. *Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose*. *Sciencedirect.com* [online]. 2012, s. 5 [cit. 2015-01-07]. Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0300944012002986>

[28] ČSN EN 302-1 (66 8531) – *Lepidla pro nosné dřevěné konstrukce – Metody zkoušení – Část 1.: Stanovení podélné smykové pevnosti*.

- [29] *Celulóza: Buničina*. In: Přírodovědecká fakulta - Katedra chemie: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem [online]. [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Celuloza.pdf>
- [30] ČSN EN ISO 527-1 Plasty – *Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*.
- [31] NEBESÁŘOVÁ. Skanovací elektronový mikroskop. *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. 2001 [cit. 2015-01-14]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- [32] Termická analýza: dynamická mechanická analýza (DMA). KUČEŘÍK, J. VUT BRNO FAKULTA CHEMICKÁ. *ChemPoint* [online]. 2011 [cit. 2015-01-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-3>

9. Seznam obrázků:

| | |
|---|-----------|
| <i>Obrázek 1: DGEBA - diglycidyl ether bisfenolu A [6].....</i> | <i>11</i> |
| <i>Obrázek 2: a) obsahující glycidilové skupiny [3]</i> | <i>12</i> |
| <i>Obrázek 3: b) obsahující epoxidové (oxiranové) skupiny [3]</i> | <i>12</i> |
| <i>Obrázek 4: Reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem [3]</i> | <i>13</i> |
| <i>Obrázek 5: Triethylenetetramin se třemi aktivními vodíky [3]</i> | <i>15</i> |
| <i>Obrázek 6: Výroba celulózových vláken [13]</i> | <i>18</i> |
| <i>Obrázek 7: DMA analýza referenčního epoxidu a plněné epoxidové pryskyřice NFC s různými tvrdidly (vlevo DGEBA/Dien, vpravo DGEBA/DDM)[9]</i> | <i>23</i> |
| <i>Obrázek 8: Závislost teploty skelného přechodu na množství NFC [9]</i> | <i>24</i> |
| <i>Obrázek 9: SEM snímek DGEBA/Dien a) NFC 0,5phr (50K×), b) NFC 5phr (50K×) a DGEBA/DDM c) NFC 0,5phr (20,2K×), d) NFC 5phr (20,2K×) [9].....</i> | <i>24</i> |
| <i>Obrázek 10: Dynamický modul referenčního epoxidu a s určitým množstvím MFC [12] ..</i> | <i>26</i> |
| <i>Obrázek 11: Dynamický modul referenčního epoxidu a epoxidu s různým množstvím MFC [26]</i> | <i>27</i> |
| <i>Obrázek 12: Pevnost v tahu a Youngův modul při různém plnění [26]</i> | <i>27</i> |
| <i>Obrázek 13: Modul pružnosti a Youngův modul různého množství plnění NFC [27]</i> | <i>28</i> |
| <i>Obrázek 14: Srovnání výsledků z rešeršních prací</i> | <i>29</i> |
| <i>Obrázek 15: Ocelová forma s teflonovým povrchem.....</i> | <i>33</i> |
| <i>Obrázek 16: Forma s vylitou směsí</i> | <i>33</i> |
| <i>Obrázek 17: Sestava ultrazvuku</i> | <i>34</i> |
| <i>Obrázek 18: Určité množství celulózy</i> | <i>34</i> |
| <i>Obrázek 19: Celulóza se silanem a etanolem.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Obrázek 20: Ultrazvuk se směsí celulózy</i> | <i>35</i> |
| <i>Obrázek 21: Celulózová směs nalitá do epoxidu.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Obrázek 22: Směs po celkovém cyklu.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Obrázek 23: Nastavení a celková energie po 10 cyklech</i> | <i>36</i> |
| <i>Obrázek 24: Vakuová sušárna.....</i> | <i>36</i> |
| <i>Obrázek 25: Pohled do vakuové sušárny</i> | <i>36</i> |
| <i>Obrázek 26: Teflonová forma s nalitou směsí.....</i> | <i>36</i> |
| <i>Obrázek 27: Epoxidové lepidlo na dřevěných dýhách</i> | <i>37</i> |
| <i>Obrázek 28: Složená sestava</i> | <i>37</i> |
| <i>Obrázek 29: Uložení dřevěných vzorků do sestavy</i> | <i>37</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Obrázek 30: Homogenizér při 12000 otáček.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Obrázek 31: Směs během míchání.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Obrázek 32: Přeplátované zkušební těleso s tenkou vrstvou lepidla [28]</i> | <i>41</i> |
| <i>Obrázek 33: Zařezávání drážek.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Obrázek 34: Zaříznuté vzorky</i> | <i>41</i> |
| <i>Obrázek 35: Vzorky ponořené 6 hodin ve vařící vodě (A4 a A5)</i> | <i>42</i> |
| <i>Obrázek 36: Vzorek při zkoušení.....</i> | <i>42</i> |
| <i>Obrázek 37: Splepený vzorek se 2 % NFC (A5) před zkouškou.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Obrázek 38: Vzorky se 2 % NFC (zprava A1, A4, A5) po zkoušce</i> | <i>44</i> |
| <i>Obrázek 39: Tvar zkušební vzorku</i> | <i>45</i> |
| <i>Obrázek 40: Uchopení vzorků v upínacích čelistích a porušení ve středu vzorku.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Obrázek 41: Vliv typu a množství silanu v epoxid. lepidle s 1 % MFC na pevnost v tahu .</i> | <i>46</i> |
| <i>Obrázek 42: Pevnost v tahu při různém plnění epoxidu NFC vlákny</i> | <i>47</i> |
| <i>Obrázek 43: Vliv různého množství NFC na modul pružnosti</i> | <i>48</i> |
| <i>Obrázek 44: Vliv množství vláken na poměrné prodloužení</i> | <i>48</i> |
| <i>Obrázek 45: Referenční epoxid (200x) s bublinami a prasklinami</i> | <i>49</i> |
| <i>Obrázek 46: Epoxid s MFC 1 %, bubliny, dispergace MFC a praskliny (200x)</i> | <i>49</i> |
| <i>Obrázek 47: Dispergace vláken 0,5 % NFC (200x).....</i> | <i>50</i> |
| <i>Obrázek 48: Vláknem vyčnívající z matrice 0,5 % NFC (2000x)</i> | <i>50</i> |
| <i>Obrázek 49: Dispergace vláken v epoxidové matrici 1 % NFC (200x)</i> | <i>50</i> |
| <i>Obrázek 50: Vláknem v matrici s 1 % NFC (2000x).....</i> | <i>50</i> |
| <i>Obrázek 51: Dispergace vláken v matrici se 2 % NFC (200x)</i> | <i>51</i> |
| <i>Obrázek 52: Přetržené vlákno v matrici se 2 % NFC (5000x).....</i> | <i>51</i> |
| <i>Obrázek 53: Dispergace vláken v matrici při 5 % plnění NFC (200x).....</i> | <i>51</i> |
| <i>Obrázek 54: Rozložení vláken v matrici při plnění 5 % (1000x).....</i> | <i>51</i> |
| <i>Obrázek 55: Vliv množství NFC vláken na smykovou pevnost v různé expozici.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Obrázek 56: Vliv množství NFC vláken na delaminaci lepené spáry.....</i> | <i>52</i> |

10. Seznam tabulek:

| | |
|---|-----------|
| <i>Tabulka 1: Charakteristiky vybraných typů pryskyřic od firmy SpolChemie a Momentive Specialty Chemicals [3, 4]</i> | <i>13</i> |
| <i>Tabulka 2: Shrnutí všech naměřených pevností, 30°C</i> | <i>29</i> |
| <i>Tabulka 3: Vlastnosti CHS-EPOXY 531 [15]</i> | <i>31</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabulka 4: Vlastnosti TELALIT 0492[16]</i> | <i>31</i> |
| <i>Tabulka 5: Složení směsí pro určení typu silanu</i> | <i>39</i> |
| <i>Tabulka 6: Složení směsí pro určení množství celulózy</i> | <i>39</i> |
| <i>Tabulka 7: Typ a doba expozice před smykovou zkouškou</i> | <i>42</i> |
| <i>Tabulka 8: Hmotnosti vzorků pro expozici A5</i> | <i>43</i> |

11. Seznam příloh:

Příloha č. 1 - Pevnost v tahu referenčních vzorků.

Příloha č. 2 - Pevnost v tahu vzorků s 0,6 % silanu a 1 % MFC vláken v epoxidovém lepidle připravené homogenizérem.

Příloha č. 3 - Pevnost v tahu vzorků s 2,4 % silanu a 1 % MFC vláken v epoxidovém lepidle připravené homogenizérem.

Příloha č. 4 - Pevnost v tahu vzorků s 2,4 % Coatosilu MP 200 a různým množstvím NFC v epoxidovém lepidle připravené ultrazvukovým homogenizérem.

Příloha č. 5: Modul pružnosti vzorků v závislosti na množství NFC vláken.

Příloha č. 6 - Poměrné prodloužení vzorků v závislosti na množství NFC vláken.

Příloha č. 7 - Smyková pevnost zkušebních slepenců pro expozici A1.

Příloha č. 8 - Smyková pevnost zkušebních slepenců pro expozici A4.

Příloha č. 9 - Smyková pevnost zkušebních slepenců pro expozici A5.